

Vanadiumdotierte Metalloxide und –oxofluoride als Katalysatoren in selektiven Oxidationsreaktionen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Chem. Kerstin Scheurell
geboren am 30.09.1964 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
in Vertretung, Prof. Dr. Hans Jürgen Prömel
Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Prof. Thomas Buckhout, PhD

Gutachter:

1. Prof. Dr. Erhard Kemnitz
2. Prof. Dr. Manfred Meisel
3. Prof. Dr. Klaus Rademann

Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2005

Abstract

In this thesis, vanadium containing metal oxides and oxyfluorides were prepared, thoroughly characterised and tested as catalysts in selective oxidation reactions. Bulk and surface properties of all samples were studied by means of CHN-analysis, ICP-OES, XRD, Raman-, FTIR-, MAS-NMR- und ESR-spectroscopy, Py-PAS, TPD and BET-adsorption. Moreover, the oxygen isotope exchange behaviour and the methanol adsorption properties of selected samples were analysed in order to correlate the surface properties with the catalytic behaviour of the materials.

Irrespective of the preparation technique applied, the properties of the solids strongly depend on the host lattice as well as on the vanadium content. It has been clearly revealed that a high oxygen exchange activity and the presence of Brønsted acid sites on the catalyst surface promote the activation of the educts in selective oxidation reactions. The enhanced activity, however, is generally accompanied by a low selectivity towards the desired products propylene and formaldehyde, respectively. The low selectivity is caused by the high concentration of catalytically active sites leading to the formation of carbon oxides as total oxidation products of propane and methanol.

A very promising catalytic behaviour was observed with vanadium-doped aluminium oxyfluorides. The oxyfluorides were prepared by a new method and contain almost exclusively Lewis-acid sites. The matrix is mainly determined by the fluoride anions resulting in a reduced oxygen mobility and exchange activity. Hence, the vanadium-doped aluminium oxyfluorides exhibit a relatively high catalytic activity accompanied by an excellent selectivity in the oxidation reaction of propane and methanol.

Keywords:

Vanadium-Containing Metal Oxides, Aluminium Oxyfluoride, Acid Sites, Oxygen Mobility, Adsorption, Catalysis, Propane Oxidation, Methanol Oxidation

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden unter Anwendung unterschiedlicher Präparationstechniken vanadiumdotierte Metalloxide bzw. -oxofluoride synthetisiert, umfassend charakterisiert und in katalytischen, selektiven Oxidationsreaktionen (ODH von Propan und Methanoloxidation) getestet. Die Festkörper- und oberflächenchemischen Eigenschaften wurden generell mittels CHN-Analyse, ICP-OES, XRD, Raman-, FTIR-, MAS-NMR- und ESR-Spektroskopie, Py-PAS, TPD und Tieftemperatur-Stickstoffadsorption untersucht. Ergänzend kamen an ausgewählten Proben der temperaturprogrammierte Sauerstoffisotopenaustausch und Adsorptionsuntersuchungen von Methanol zum Einsatz. Als katalytische Testreaktionen dienten die oxidative Dehydrierung von Propan und die selektive Methanoloxidation.

Unabhängig von der angewendeten Synthesemethode zeigte sich, dass die Festkörpereigenschaften sowohl durch den Vanadiumgehalt, als auch wesentlich durch die Art des Wirtsgitters beeinflusst werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass eine hohe Sauerstoffaustauschaktivität und das Vorhandensein Brønsted-saurer Zentren auf den Katalysatoroberflächen die Aktivierung der Edukte in den hier untersuchten katalytischen Reaktionen begünstigen. In Bezug auf die Selektivität zu den Zielprodukten Propen bzw. Formaldehyd sind diese Eigenschaften allerdings nachteilig, da an derartigen Zentren immer die Produkte der Totaloxidation (CO und CO₂) gebildet werden.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride. Diese Phasen wurden mit einer neuen Methode synthetisiert und enthalten fast ausschließlich Lewis-saure Zentren. Die Matrix wird zudem maßgeblich durch die Fluoridionen bestimmt, sodass die Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität sehr gering sind. Dadurch reagieren sie, trotz einer relativ hohen katalytischen Aktivität, außerordentlich selektiv in den hier untersuchten selektiven Oxidationsreaktionen.

Schlagwörter:

vanadiumdotierte Metalloxide, Aluminiumoxofluorid, saure Zentren, Sauerstoffmobilität, Adsorption, Katalyse, Propanoxidation, Methanoloxidation

Für Daniel und Josephine

Inhaltsverzeichnis

<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	
1 <i>Einleitung</i>	1
2 <i>Selektive Oxidationskatalyse – Grundlagen</i>	4
2.1 Die selektive oxidative Dehydrierung (ODH) von Propan zu Propen.....	5
2.2 Die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd.....	11
2.3 Katalysatoren für selektive Oxidationsreaktionen	13
2.3.1 Anforderungen an den Katalysator – geeignete Feststoffsyste	13
2.3.2 Präparation und Eigenschaften	15
2.4 Charakterisierung der Katalysatoren.....	21
2.4.1 Temperaturprogrammierter Sauerstoffisotopenaustausch	21
2.4.2 Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten unterschiedlicher Sonden	23
2.5 Ziel der Arbeit.....	25
3 <i>Vanadiumdotierte oxidische Katalysatoren</i>	28
3.1 Synthese und Eigenschaften	28
3.1.1 Vanadiumdotiertes Zirkoniumdioxid – Co-Präzipitation	29
3.1.2 Vanadiumdotiertes Zirkoniumdioxid – Sol-Gel-Methode.....	32
3.1.3 Vandiumdotiertes Siliciumdioxid – Co-Präzipitation.....	47
3.1.4 Vanadiumdotiertes Aluminiumoxid – Sol-Gel-Methode.....	54
3.2 Spezielle Charakterisierungsmethoden	63
3.2.1 Temperaturprogrammierter Sauerstoffisotopenaustausch (TPIE)	63
3.2.2 Adsorptionsuntersuchungen unterschiedlicher Sondenmoleküle	76
3.3 Vanadiumdotierte Metalloxide - Zusammenfassung	92
4 <i>Vanadiumdotiertes Aluminiumoxofluorid</i>	94
4.1 Synthese	94
4.2 Eigenschaften der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride	96
4.3 Vanadiumdotierte Aluminiumoxofluoride – Zusammenfassung	113
5 <i>Selektive Oxidationen an vanadiumdotierten Katalysatoren</i>	115
5.1 Oxidative Dehydrierung von Propan (ODH von Propan)	116
5.2 Selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd	124

6	<i>Zusammenfassung und Ausblick.....</i>	<i>130</i>
7	<i>Experimenteller Teil.....</i>	<i>134</i>
7.1	Synthese der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide	134
7.2	Synthese der vanadiumhaltigen Siliciumdioxide	136
7.3	Synthese der vanadiumdotierten Aluminiumoxide	137
7.4	Synthese der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride	137
7.5	Standardcharakterisierung.....	138
7.6	Temperaturprogrammierter Sauerstoffisotopenaustausch (TPIE)	141
7.7	Adsorptionsuntersuchungen	142
7.8	Katalytische Untersuchungen	143
7.9	Verwendete Chemikalien	144
	<i>Literaturverzeichnis.....</i>	<i>147</i>
	<i>Anhang.....</i>	<i>164</i>

Abkürzungsverzeichnis

a	amorph
a. u.	willkürliche Einheiten (engl.: a rbitrary u nits)
BET	Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach B runauer, E mmett und T eller
BJH	Verfahren zur Bestimmung der Porengrößenverteilung nach B arett, J oyner und H alender
BPy	an Brønsted-sauren Zentren gebundenes Pyridin
BZ	Brønsted-saures Zentrum
CP	Co-Präzipitation
CPS	C ounts P er S econd
δ_{iso}	isotrope chemische Verschiebung
DME	Dimethylether
DMM	Dimethoxymethan
d_p	maximaler Porendurchmesser
EDX	Energiedisperse Röntgenspektroskopie (engl.: E nergy- D ispersive X -ray- A nalysis)
ESR	Elektronen-Spin Resonanz-Spektroskopie
FA	Formaldehyd
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatografie
HFS	Hyperfeinstruktur
HS	engl.: H igh S urface
HSAB	Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (engl.: H ard and S oft A cids and B ases)
ICP	engl.: I nductively C oupled P lasma

Kat.	Katalysator
LPy	an Lewis-sauren Zentren gebundenes Pyridin
LZ	Lewis-saures Zentrum
m	monokline Modifikation des Zirkoniumdioxids
MAS	engl.: M agic A ngle S pinning
MF	Methylformiat
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernmagnetische Resonanz (engl.: N uclear M agnetic R esonance)
n. u.	normierte Einheiten (engl.: n ormalised u nits)
ODH	Oxidative Dehydrierung von Propan
OES	Optische Emissionsspektroskopie
p/p_0	relativer Druck
PDF	Pulverdiffraktometrie-Datenbank (engl.: P owder D iffraction F ile)
Py-PAS	Fotoakustik-FTIR-Spektroskopie der Pyridinadsorbatkomplexe
QCC	Quadrupolkopplungskonstante (engl.: Q uadrupol C oupling C onstant)
RT	Raumtemperatur
S	Produktselektivität in der Katalyse
S_{BET}	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: S canning E lectron M icroscopy)
SG	Sol-Gel-Methode
τ	Kontaktzeit in der Katalyse
STP	engl.: S tandard T emperature and P ressure
t	tetragonale Modifikation des Zirkoniumdioxids
TEOS	Tetraethoxysilan
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPIE	Temperaturprogrammierter Sauerstoffisotopenaustausch (engl.: T empera- t ure P rogrammed I sotope E xchange)
T_{onset}	Beginn der Austauschprozesse (onset-Temperatur)

V_p	Porenvolumen
V_{ads}	adsorbiertes Volumen
VAIF	vanadiumdotiertes Aluminiumoxofluorid
VAIO	vanadiumdotiertes Aluminiumoxid
VS	vanadiumhaltiges Siliciumdioxid
VZ	vanadiumdotiertes Zirkoniumdioxid
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
X	Eduktumsatz in der Katalyse
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (engl.: X-ray Diffraction)
Y	Produktausbeute in der Katalyse

1 Einleitung

Olefine sind wichtige Ausgangsstoffe in der chemischen Industrie zur Produktion organischer Zwischenprodukte und Polymere. Allein aus Propen kann eine Vielzahl von Intermediaten und Produkten wie Acrylnitril, Aceton, Acrolein, Polypropylen u. a. m. hergestellt werden [1]. Traditionell werden Olefine bei hohen Temperaturen durch endotherme Crack-, Dehydrierungs- und Pyrolyseprozesse aus Erdöldestillaten und Erdgas synthetisiert. Bei diesen Verfahren wird jedoch eine Reihe von unerwünschten Nebenprodukten gebildet, d. h. die Selektivität zum gewünschten Zielprodukt (Propen) ist nur gering. Ein weiteres Problem besteht darin, dass die eingesetzten Katalysatoren durch Cokebildung verunreinigt und deaktiviert werden. Außerdem entsteht - bedingt durch die hohe thermische Energie - sehr viel CO₂, welches als Treibhausgas ein umweltschädigendes Potenzial hat. Deshalb ist es von besonderem Interesse, katalytische Reaktionen zu entwickeln, die bei tieferen Temperaturen ablaufen, wodurch die Selektivität zu den gewünschten Produkten deutlich erhöht werden könnte. Eine auch aus dieser Sicht interessante Alternative zur Herstellung von Propen stellt die katalytische oxidative Dehydrierung (ODH) von Propan dar.

Die ODH von Propan ist eine exotherme Reaktion, die nach einem redoxkatalytischen Mechanismus unter Beteiligung von Gittersauerstoff des Katalysators abläuft. Sie kann daher in Abhängigkeit vom Katalysator schon bei Temperaturen zwischen 400-600 °C ablaufen. Im ersten Schritt wird ein Wasserstoffatom des entsprechenden Kohlenwasserstoffs abgespalten, danach folgt direkt die Bildung eines adsorbierten Komplexes über den Gittersauerstoff des Katalysators [2]. Diese zweite Teilreaktion ist gleichzeitig der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Die Abspaltung eines weiteren Wasserstoffatoms durch den Katalysator und die Desorption der Produkte verlaufen üblicherweise wesentlich schneller. Verläuft die oxidative Dehydrierung intramolekular, werden π -Bindungen gebildet, bei einem intermolekularen Verlauf entstehen dagegen dimere Produkte. Der Vorteil dieser Reaktion besteht darin, dass Spaltprodukte weitgehend vermieden und die Katalysatoren nicht durch Cokebildung deaktiviert werden. Ein Problem der ODH ist, dass sowohl der Reaktant (Propan) als auch das gebildete Produkt (Propen) der thermodynamisch begünstigten, nicht selektiven Oxidation zu den Produkten der Totaloxidation (CO und CO₂) unterliegen.

Bei der selektiven Oxidation von Alkoholen stellt sich die Situation ähnlich dar, erst in Gegenwart von Sauerstoff verlaufen diese Reaktionen exotherm [3]. Von industrieller Bedeutung ist hier die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd mit einer weltweiten Produktion von 4×10^6 t/Jahr [4]. Ein entscheidender Unterschied zur ODH von Propan besteht allerdings darin, dass das Methanolkemkül aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung wesentlich leichter an geeigneten Katalysatoroberflächen aktiviert werden kann. In der Regel bilden sich dabei Methoxyspezies, die dann in unterschiedlicher Weise weiter reagieren. Daher kann die Methanoloxidation schon bei Temperaturen von 300-350 °C durchgeführt werden. In Abhängigkeit vom Katalysatorsystem kann bei dieser Reaktion eine Vielzahl von Produkten entstehen, im Wesentlichen sind das Formaldehyd, Dimethylether, Methylformiat und Dimethoxymethan. Das Problem der Totaloxidation zu CO und CO₂ besteht natürlich auch hier, denn bei einer stärkeren Adsorption der Edukte und Produkte an der Katalysatoroberfläche werden Folgereaktionen begünstigt.

Die beiden o. g. Beispiele verdeutlichen, dass es nach wie vor problematisch ist, bei katalytischen Oxidationsreaktionen die Selektivität zum gewünschten Zielprodukt zu optimieren. Aus diesem Grund ist es außerordentlich wichtig, geeignete Katalysatorsysteme zu entwickeln, diese bezüglich ihrer Eigenschaften eingehend zu untersuchen und schließlich einen Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften und ihrem Verhalten in selektiven Oxidationsreaktionen im Modellmaßstab herzustellen.

Katalysatoren, die für selektive Oxidationsreaktionen geeignet sind, müssen eine hinreichende Redoxaktivität besitzen. Eine Vielzahl von oxidischen Übergangsmetallverbindungen wurde deshalb hinsichtlich ihrer Eignung getestet. Durch den leichten Wechsel zwischen den Oxidationsstufen V, IV und III sind besonders Vanadiumoxidspezies als aktive Komponenten in der Oxidationskatalyse prädestiniert. Der prozentuale Anteil an

Publikationen zu Metalloxidkatalysatoren beträgt 28 % zu Vanadium, gefolgt von Titan und Chrom (jeweils 15 %), sowie Molybdän (12 %) [5]. Es hat sich allerdings herausgestellt, dass die Aktivität von reinem V_2O_5 für viele Reaktionen nicht ausreichend ist, um einen akzeptablen Umsatz der Reaktanten in selektiven Oxidationsreaktionen zu gewährleisten.

Aktive Vanadiumoxidspezies werden daher durch Imprägnierung der Oberflächen geeigneter Trägermaterialien erhalten [6, 7]. Die Koordination und Dispersion derartiger geträgerter Vanadiumoxide hängt nicht nur von der Vanadiumbeladung ab, sondern wird sehr stark durch die Natur des Trägermaterials beeinflusst [8]. Ein Nachteil der Synthese mittels Imprägnierung ist allerdings, dass sich bei höheren Vanadiumgehalten entweder V_2O_5 oder Metallvanadate auf der Katalysatoroberfläche bilden, welche entweder die Aktivität oder die Selektivität zu den Zielprodukten in den Oxidationskatalysen stark herabsetzen.

Vor diesem Hintergrund ist es von Interesse, unter Anwendung alternativer Synthesestrategien den Effekt einer Volumendotierung ausgewählter Metalloxide und –fluoride mit Vanadiumoxid auf die katalytischen Eigenschaften in der ODH von Propan und in der Methanoxidation zu untersuchen. Da die Morphologie von Festkörpern in der Regel von verschiedenen Syntheseparametern (Wahl der Ausgangsstoffe, Präparation der Precursoren, Calcinierung, usw.) abhängt, sollte eine ausreichende Variation vorgenommen werden, um eindeutige Aussagen machen zu können, in welcher Art und Weise diese Beeinflussung erfolgt.

2 Selektive Oxidationskatalyse – Grundlagen

Die Anwendung partieller Oxidationsreaktionen in der Industrie reicht von der Herstellung großer Mengen an organischen Zwischenprodukten über polymere Werkstoffe, bis hin zu relativ kleinen Mengen an pharmazeutischen- und Feinchemikalien. Diese organischen Materialien können dabei unterschiedliche oxidative Prozesse (homogene Oxidation, heterogene Oxidation und oxidative Chlorierungsprozesse) durchlaufen [9].

Die kommerzielle Forschung [10-15] konzentriert sich dabei im Wesentlichen auf folgende Schwerpunkte:

1. Substitution von Rohstoffen
2. Anwendung alternativer Katalysatoren
3. Minimierung der Anzahl der Produktionsschritte
4. Vermeidung der Bildung unerwünschter Nebenprodukte
5. Entwicklung neuer Prozesse

Die Entwicklung neuer Prozesse schließt die Punkte 1-4 ein und hat in erster Linie ökonomische Hintergründe, wobei in der heutigen Zeit auch der Ersatz gesundheits-schädigender Rohstoffe in der chemischen Industrie eine wesentliche Rolle spielt. Einige selektive Oxidationsreaktionen leichter Kohlenwasserstoffe sind schon so weit entwickelt, dass sie industriell Anwendung finden, andere hingegen stehen noch im Entwicklungsprozess bzw. sind Modellreaktionen, die in der Forschung getestet werden. Die wichtigsten dieser Reaktionen sind in **Tabelle 1**, auf Seite 5 dargestellt [16].

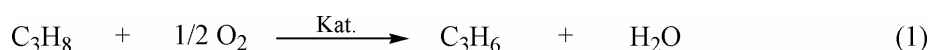
Tabelle 1: Die oxidative Funktionalisierung leichter Alkane

Ausgangsstoff	Produkt	Entwicklungsstand (1999)
Methan	Methanol	Pilotanlage
Methan	Ethen	Pilotanlage
Ethan	Acetaldehyd	Forschung
Ethan	Ethen	Forschung
Propan	Acrolein, Acrylsäure	Forschung
Propan	Propanol	Forschung
Propan	Propen	Forschung
<i>n</i> -Butan	Essigsäure	Industriell
<i>n</i> -Butan	Butadien	Industriell
Isobutan	Methacrylsäure	Pilotanlage
Isobutan	Isobuten	Forschung
<i>n</i> -Pentan	Phthalsäureanhydrid	Forschung
Cyclohexan	Cyclohexanon	Forschung

2.1 Die selektive oxidative Dehydrierung (ODH) von Propan zu Propen

Mechanismus und Sauerstofftransfer

Die ODH von Propan (Gleichung 1) gehört zu den heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen. An der Reaktion sind mindestens zwei Phasen beteiligt, in diesem Fall eine Gasphase (Propan und Sauerstoff) und eine feste Phase (Katalysator).



Die oxidative Dehydrierung verläuft nach einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus (**Abbildung 1**, Seite 6), d. h. einer redoxkatalytischen Reaktion unter Beteiligung von Gittersauerstoff des Katalysators, welcher durch Disauerstoff aus der Gasphase wieder ausgeglichen wird [17, 18].

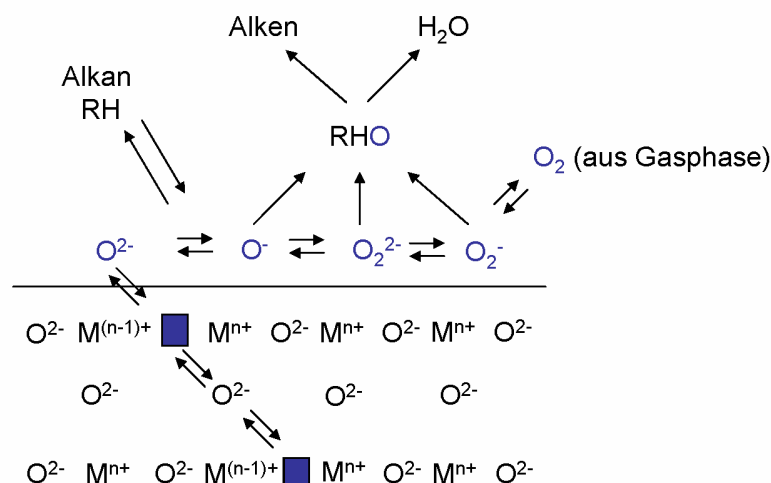


Abbildung 1: Mars-van-Krevelen-Mechanismus

Dieser Disauerstoff wird benötigt, um den Oxidationszustand des vorher reduzierten Katalysators wieder herzustellen. Das bedeutet, das Metallion des Katalysators durchläuft einen ständigen Reduktions- Oxidationszyklus. Der Einbau des Sauerstoffs aus der Gasphase muss dabei nicht notwendigerweise an der gleichen Stelle erfolgen, an der der Gittersauerstoff ausgetreten ist. Er kann an verschiedenen Vakanzen oder auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden; die Sauerstoffionen werden dann durch den Festkörper transportiert. Die Sauerstoffspezies, die den Kohlenwasserstoff aktivieren und bei der oxidativen Dehydrierung Wasser als Nebenprodukt bilden, stammen direkt vom Katalysator und können an dessen Oberfläche in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen (Festkörper, Temperatur) in verschiedene Spezies dissoziieren, die entweder nukleophilen (O^{2-}) oder elektrophilen (O^- , O_2^{2-} , O_2^-) Charakter haben. Die Art des an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Sauerstoffs ist entscheidend für den weiteren Reaktionsverlauf der selektiven Oxidation [9, 19-21].

Ist elektrophiler Sauerstoff an der Reaktion beteiligt, werden die Produkte der Totaloxidation (CO und CO_2) gebildet, entweder durch Wechselwirkung mit Intermediaten oder dem Produkt (Propen). Verläuft die Oxidation hingegen unter Beteiligung von nukleophilen Sauerstoffspezies, entstehen eher die selektiven Oxidationsprodukte, in diesem Fall Propen [22]. Dieser Reaktionsweg (siehe **Abbildung 1**) beginnt mit der Aktivierung des organischen Moleküls und anschließendem Angriff des nukleophilen Sauerstoffs. Nach einer Reihe von Folgeschritten - nukleophile Sauerstoffaddition, der Wasserstoffabspaltung vom eingesetzten Kohlenwasserstoff (Propan) usw. - kann dann das entsprechende Produkt von der

Katalysatoroberfläche desorbieren. Die nukleophile Addition des Sauerstoffs infolge Wechselwirkung zwischen dem Propanmolekül und dem Katalysator, als erster Reaktionsschritt und die nachfolgende Abspaltung des Wasserstoffs, können an verschiedenen Oberflächenzentren des Katalysators stattfinden, wobei die aktivierten Kohlenwasserstoffmoleküle von einer Seite der Katalysatoroberfläche zur anderen diffundieren [2]. Diese in der Literatur geführte Diskussion zeigt, dass neben der Redoxaktivität zusätzlich der saure (elektrophile) bzw. der basische (nukleophile) Charakter des Katalysators von großer Bedeutung für die Oxidationskatalyse sein kann.

Neben der Art der aktiven Zentren spielt auch deren Isolation und Separation eine wichtige Rolle in Bezug auf die Selektivität in der Oxidationskatalyse. Callahan und Grasselli stellten bereits im Jahre 1950 eine Hypothese zur so genannten „Zentrenisolation“, die erstmals 1963 publiziert wurde, auf [23]. Sie besagt, dass reaktiver Gittersauerstoff auf der Katalysatoroberfläche in definierten Gruppierungen, isoliert von anderen vorhanden sein muss, um ausreichende Selektivitäten zu erreichen. Für die partielle Oxidation von Propen wurde postuliert, dass bei Anwesenheit isolierter Sauerstoffgruppierungen, die zwei bis fünf benachbarte Gruppierungen enthalten vorzugsweise das Selektivprodukt Acrolein gebildet wird, sind mehr als 5 benachbarte Gruppierungen vorhanden, entstehen die Produkte der Totaloxidation (CO und CO_2) [24].

Allgemeines Reaktionsschema – Aktivierung an Redoxzentren

Die ODH von Propan zu Propen verläuft nach einem Mechanismus, der aus verschiedenen Parallel- und Folgereaktionen besteht (**Abbildung 2**) [25-27].

Propen ist bei dieser Reaktion das Primärprodukt. Die Produkte der Totaloxidation CO und CO_2 (CO_x) werden entweder durch vollständige Verbrennung von Propan oder durch weitere Oxidation des Propens in einer Folgereaktion gebildet. Die Aktivierung der C-H-Bindung

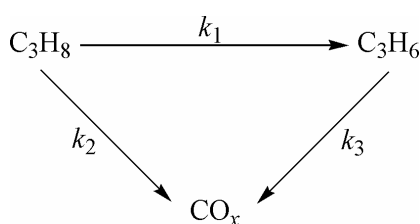
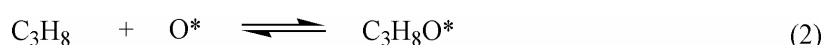


Abbildung 2: Vereinfachtes Reaktionsschema der oxidativen Dehydrierung von Propan

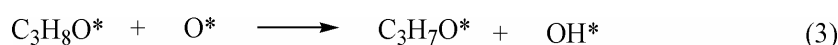
des Propens benötigt dabei die gleichen aktiven Zentren des Katalysators wie die des Propanmoleküls, was sich natürlich auf die Gestaltung der Reaktionsführung in Bezug auf eine möglichst hohe Selektivität als sehr schwierig erweist.

Wie eingangs beschrieben, verläuft die ODH von Propan nach einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus unter Nutzung von Gittersauerstoff in einem irreversiblen C-H-Bindungsaktivierungsschritt. Im Folgenden sind die einzelnen Reaktionsschritte dargestellt:

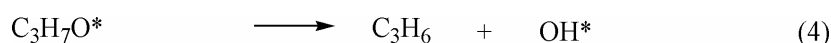
1. schwache assoziative Adsorption von Propan an Gittersauerstoff (O^*) (Gleichung 2),



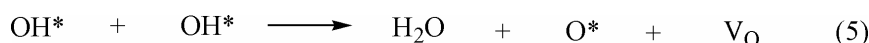
2. C-H-Bindungsspaltung infolge Wasserstoffabstraktion durch benachbarten Gittersauerstoff (Gleichung 3),



3. Desorption von Propen durch Hydroxyeliminierung aus den adsorbierten Propoxidspezies (Gleichung 4),



4. Rekombination von Hydroxygruppen unter Bildung von Wasser, einem Gittersauerstoffatom O^* und einer Sauerstoffvakanz V_O (Gleichung 5),



5. Reoxidation durch dissoziative Chemisorption von O_2 (Gleichung 6),



In diesem Reaktionsschema entspricht O^* einem Gittersauerstoffatom, dass ein Katalysator MO_x geliefert hat (z. B. $M=O$ oder $M-O-M$), OH^* ist eine Hydroxygruppe aus $M-O-H$. $C_3H_7O^*$ ist adsorptiv gebundenes Propoxid an M und V_O repräsentiert eine Oberflächenleerstelle, verbunden mit der Reduktion eines Metallkations des Katalysators $M^{(n-2)+}$ oder von zwei unterschiedlichen Metallkationen $M^{(n-1)+}$ [28, 29].

Der Reaktionsschritt 2 hängt sehr stark von der Bindungsdissoziationsenthalpie (ΔH_{C-H}) der schwächsten C-H-Bindung des Reaktanten (Propan) ab: Je kleiner dieser Wert ist, desto leichter ist das Kohlenwasserstoffmolekül zu aktivieren und umso größer sind die Werte für k_1 und k_2 in **Abbildung 2**. Die Größe von k_3 wird bestimmt durch die Bindungsdissoziationsenthalpie der schwächsten C-H-Bindung des selektiven Reaktionsprodukts (Propen). Da der Wert von ΔH_{C-H} (Propen) mit 360,7 kJ/mol kleiner ist als der von Propan

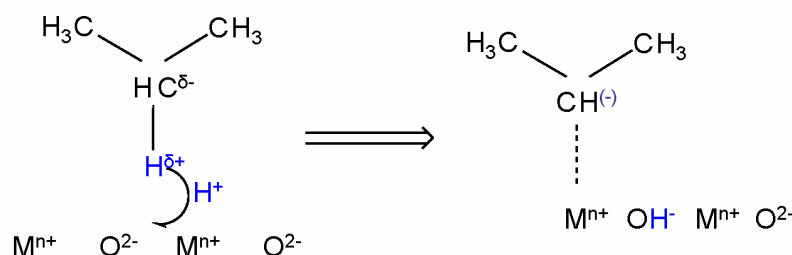
(401,3 kJ/mol), ist es verständlich, dass diese oxidativen Dehydrierungsreaktionen sehr schwer selektiv zu führen sind und zwar vor allem bei hohen Propanumsätzen [30, 31].

Aktivierung an sauren bzw. basischen Oberflächenzentren

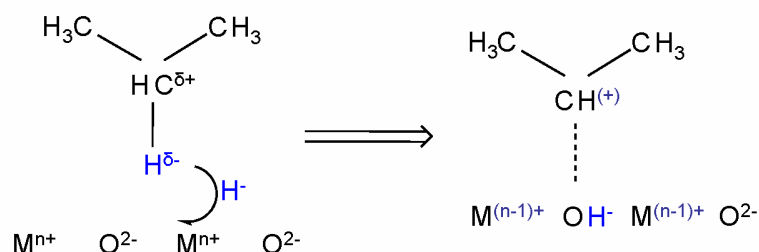
Neben den Redoxzentren hat auch der saure bzw. basische Charakter des jeweiligen Katalysators einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der oxidativen Dehydrierung von Propan, da die C-H-Bindungsaktivierung über die Adsorption des Kohlenwasserstoffs an der Katalysatoroberfläche eingeleitet wird. In der Literatur werden allerdings unterschiedliche Meinungen vertreten, welche Art von sauren oder basischen Zentren die Oxidationsreaktion in Bezug auf Aktivität und Selektivität begünstigen [32-37].

Da der Elektronegativitätsunterschied der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff sehr gering ist, kann die Bindungspolarisierung einer C-H-Bindung in unterschiedlicher Weise erfolgen, sodass in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen dem Kohlenstoff eine positive oder eine negative Partialladung zugeordnet wird. Im Wesentlichen werden drei Möglichkeiten der Wasserstoffabspaltung für eine heterogen katalysierte Reaktion diskutiert:

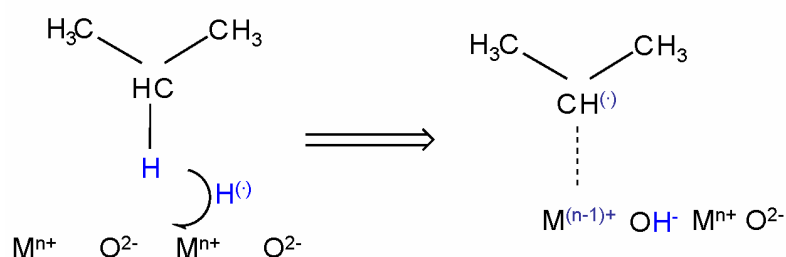
1. Bei negativer Partialladung des Kohlenstoffs kommt es zur Abspaltung eines Protons am basischen Sauerstoff des Katalysators, das gebildete Carbanion kann sich dann an einem Lewis-sauren Metallkation stabilisieren.



2. Bei positiver Partialladung des Kohlenstoffs kann ein Hydridion durch Wechselwirkung mit dem Metallion des Katalysators unter Bildung eines Carbokations abgespalten werden, hierfür werden relativ starke Lewis-saure Zentren benötigt. Durch den anschließenden Elektronentransfer wird die Stabilisierung des gebildeten Carbokations an einer Hydroxygruppe möglich.



3. Darüber hinaus kann auch ein Wasserstoffatom abgespalten werden und es bildet sich ein Radikalfragment, das an Metallzentren stabilisiert wird [38, 39].



Für die oben beschriebenen Fälle werden entweder basische- und/oder Lewis-saure Zentren benötigt, die Aktivierung einer C-H-Bindung ist aber auch an Brønsted-sauren Zentren denkbar, hierbei entstehen an stark sauren Zentren infolge Protonentransfer carbokationische reaktive Intermediate, die dann in der Regel zu den Produkten der Totaloxidation (CO , CO_2) weiter reagieren [40].

Eine Klassifikation von binären und gemischten Metalloxidkatalysatoren bezüglich ihres sauer/basischen Charakters haben Busca *et al.* zusammengestellt [41].

Bei all diesen Betrachtungen sei noch einmal darauf hingewiesen, dass sich nicht nur das Propan, sondern auch das gewünschte Selektivprodukt Propen unter diesen Bedingungen aktivieren lässt. Das bedeutet, dass für eine optimale katalytische Reaktionsführung ein ausgewogenes Verhältnis zwischen sauren und basischen Eigenschaften an der Katalysatoroberfläche vorhanden sein muss. Da über den Einfluss der Art und der Stärke dieser Zentren bis heute kontroverse Diskussionen geführt werden, bedarf diese Problematik weiterer Untersuchungen.

2.2 Die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd

Mechanismus und Historie

Die Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd (Gleichung 7) ist eine endotherme Reaktion ($\Delta_R H = 84 \text{ kJ/mol}$). In Gegenwart von Sauerstoff entsteht jedoch zusätzlich Wasser als Reaktionsprodukt, sodass dieser Prozess exotherm ist ($\Delta_R H = -159 \text{ kJ/mol}$, Gleichung 8).



Die Reaktion unterliegt, ebenso wie die ODH von Propan, einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus. Im ersten Schritt wird das Methanolkemkül an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, entweder als intaktes Molekül über die OH-Gruppe, oder als Methoxyspezies. Im zweiten Reaktionsschritt erfolgt die Dehydrierung durch Reaktion mit Gittersauerstoff des Katalysators und je nach Reaktionsbedingungen desorbiert entweder der entsprechende Aldehyd oder das Keton. Zum Schluss wird die reduzierte Katalysatoroberfläche durch Gasphasensauerstoff reoxidiert. Ähnlich wie bei der Propanoxidation muss die Katalysatoroberfläche geeignete Zentren in optimaler Konzentration anbieten, damit das Methanolkemkül adsorbiert werden kann [42, 43].

Bei der seit 1890 industriell genutzten ODH von Methanol passieren die Edukte (Methanol/Luft) bei 600-700 °C das Katalysatorbett, das aus Silber- oder Kupfergranulat besteht. Bei fast vollständigen Umsätzen werden Ausbeuten an Formaldehyd von mehr als 92 % erreicht. Kurze Verweilzeiten und schnelles Abschrecken der Produkte sollen verhindern, dass sich der gebildete Formaldehyd zu CO und H₂ zersetzt [44]. Weitere Nebenprodukte dieser Reaktion sind CO₂, Methylformiat, Methan und Ameisensäure. Zur Unterstützung des hohen Umsatzes und zur Erhöhung der Standzeit des Katalysators wird während der Reaktion Wasser in das System eingebracht, was dazu führt, dass wässrige Lösungen von Formaldehyd entstehen. Aus der Kenntnis heraus, dass eine Vielzahl von Oxidationsreaktionen an oxidischen Katalysatoren unter hohen Umsätzen und Selektivitäten ablaufen, wurde auch die Methanoloxidation an solchen Feststoffen getestet. Mittlerweile haben Eisenmolybdate (Fe₂(MoO₄)₃) die Silber- bzw. Kupfergranulate als aktive Katalysatoren in der Methanoloxidation abgelöst [45, 46]. Die Eisenmolybdat-Katalysatoren reagieren zwar aktiv und auch selektiv in der Methanoloxidation, sie werden jedoch unter Abgabe von MoO₃ infolge des katalytischen Redoxprozesses deaktiviert.



Üblicherweise müssen alle 6-12 Monate die Katalysatoren ausgetauscht werden. Aus diesem Grund wurde innerhalb der letzten 30 Jahre auf dem Gebiet der Katalysatorentwicklung intensiv geforscht. Davon zeugen zahlreiche Arbeiten an unterschiedlichen Feststoffsyste-men, von denen hier nur eine Auswahl relevanter Übersichtsartikel angegeben werden kann: $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ [47], Mo/SiO_2 [48, 49], V/TiO_2 [50] Mo-V-O [51], Mo/TiO_2 [52].

Aktivierung des Methanols an Redoxzentren und sauren bzw. basischen Zentren

Die selektive Methanolveroxydation kann in Abhängigkeit von der Reaktionsführung (Katalysator, Temperatur, Gasphasenzusammensetzung der Edukte usw.) zu einer Vielzahl von Produkten führen. Das gewünschte Selektivprodukt ist Formaldehyd (FA), es bilden sich aber auch Dimethylether (DME), Methylformiat (MF), Dimethoxymethan (DMM) und die Produkte der Totaloxydation (CO und CO_2). Die eigentlichen Oxydationsprodukte nach einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus sind dabei FA, MF, CO und CO_2 . Die anderen Produkte (DMM und DME) entstehen durch einfache Dehydrierung ohne Beteiligung von Sauerstoff, wobei DME das einzige Produkt ist, das direkt aus Methanol entsteht. Die anderen brauchen für ihre Bildung mindestens einen Oxydationsschritt, d. h. es sind Folgeprodukte, die durch Readsorption von gebildetem FA an der Katalysatoroberfläche entstehen (**Abbildung 3**) [53].

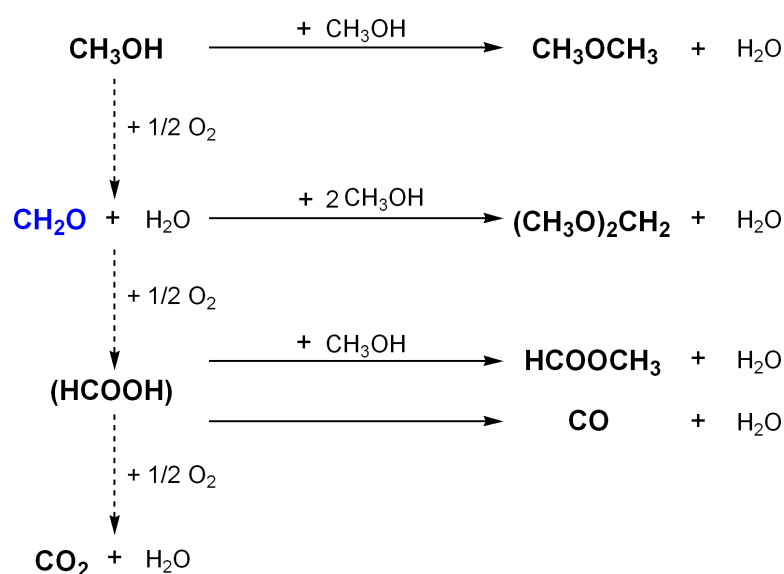


Abbildung 3: Mögliche Konkurrenzreaktionen bei der Methanolveroxydation

Neben der Reaktionsführung und der Sauerstoffmobilität des Katalysators üben auf der Katalysatoroberfläche befindliche saure/basische Zentren einen beträchtlichen Einfluss auf die Produktverteilung bei der selektiven Methanolveroxidation aus. So hängt einerseits die Adsorption des Methanols sehr stark von der Art und der Stärke der Oberflächenzentren ab und wird durch eine Kombination aus sauren und basischen Zentren begünstigt [54-58]. Andererseits bestimmen die vorhandenen Zentren auch das Desorptionsverhalten der Produkte, dafür haben sich eher schwach saure Zentren als geeignet erwiesen [59].

Die selektive Formaldehydbildung benötigt demnach schwach saure und basische Zentren, um die Wasserstoffabspaltung zu begrenzen und um eine zu starke Adsorption des Formaldehyds zu vermeiden. Sind die sauren Zentren zu stark, dann ist die Verweilzeit des gebildeten Formaldehyds am Katalysator so lang, dass Formaldehyd in einer Folgereaktion zu Dimethoxymethan weiter reagiert. Alternativ dazu kann Methanol an diesen Zentren direkt zu Dimethylether umgesetzt werden. An zu starken basischen Zentren werden bevorzugt CO und CO₂ durch eine Reihe von Folgereaktionen gebildet [60-63].

Allgemein lässt sich zur selektiven Oxidationskatalyse zusammenfassen, dass es sich hierbei um ein sensibles Zusammenwirken zwischen Sauerstoffmobilität auf der einen Seite und sauren/basischen Oberflächenzentren auf der anderen Seite handelt. Da der Optimierung der Reaktionsführung Grenzen gesetzt sind, kommt es darauf an, Katalysatorsysteme zu entwickeln, die dieses Zusammenwirken günstig gestalten und damit zu einer hohen Aktivität und Selektivität bei diesen Reaktionen führen.

2.3 Katalysatoren für selektive Oxidationsreaktionen

2.3.1 Anforderungen an den Katalysator – geeignete Feststoffsysteme

Das Verhalten eines für selektive Oxidationsreaktionen geeigneten Katalysators wird einerseits durch seine Struktur, andererseits durch seine Oberflächeneigenschaften bestimmt. Die Struktur beeinflusst hauptsächlich die Redox Eigenschaften des Katalysators, d. h. die Reduzierbarkeit und das Reoxidationsverhalten der aktiven Zentren. Aus diesem Grund finden in dieser Art von heterogen katalysierten Reaktionen vielfach Übergangsmetalloxide als aktive Komponente Anwendung [64]. In einer Reihe von Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass Strukturdefekte die katalytische Reaktion begünstigen, da dadurch die Mobilität der Sauerstoffspezies im Festkörperlattice gefördert wird [18, 65, 66-68].

Übergangsmetalloxide mit sehr hoher Sauerstoffmobilität sind z. B. Co_3O_4 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO und CuO . Sie eignen sich allerdings weniger für selektive Oxidationsreaktionen, da ihre leichte Reduzierbarkeit zur vollständigen Oxidation des Kohlenwasserstoffs führt. Um Oxidationsreaktionen selektiv zu führen, ist es günstiger, Übergangsmetalloxide mit mittlerer Sauerstoffmobilität einzusetzen. Unter diesem Gesichtspunkt wurden WO_3 , MoO_3 und V_2O_5 in den letzten Jahren eingehend als Katalysatoren in der selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen untersucht. Diese Verbindungen haben neben ihrem Redoxverhalten den Vorteil, dass sich auf ihren Oberflächen saure Zentren befinden [41]. Die Beschaffenheit der Oberfläche des Katalysators ist von großer Bedeutung, da dort über die Adsorption der Edukte die eigentliche katalytische Reaktion abläuft. Dabei spielt in der Regel nicht nur deren Größe und Porosität eine wesentliche Rolle, sondern auch die Natur der auf ihr befindlichen aktiven Zentren. Zum einen muss eine gewisse Zentrendichte [69] vorhanden sein, also eine optimale Anzahl dispergierter redoxaktiver Zentren, diese Thematik wird im „Zentrenisolationsprinzip“ diskutiert (siehe Kapitel 2.1) [23]. Andererseits sind die sauren/basischen Eigenschaften des Festkörpers wesentlich für das Adsorptionsverhalten der Kohlenwasserstoffe verantwortlich.

Aufgrund des leichten Wechsels zwischen den Oxidationsstufen V, IV und III und seiner strukturellen Eigenschaften nimmt Vanadium eine Sonderstellung in der heterogenen Oxidationskatalyse ein. So finden die folgenden katalytischen Prozesse unter Nutzung vanadiumhaltiger Katalysatoren bereits Anwendung in der Industrie:

- Oxidation von Benzen zu Maleinsäureanhydrid
- Oxidation von Buten zu Phthalsäureanhydrid
- Oxidation von SO_2 zu SO_3 für die Schwefelsäureherstellung

Bell *et al.* haben mittels der Dichtefunktional-Theorie berechnet, wie die Aktivierung von Propan in der ODH-Reaktion an einer V_2O_5 -Oberfläche ablaufen kann [70]. Die Berechnungen zeigten, dass zwei $\text{V}=\text{O}$ Gruppen benötigt werden, die über eine $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ Brücke verbunden sind. So haben eine Reihe von Autoren die Ergebnisse der oxidativen Dehydrierung von Alkanen unter Nutzung von V_2O_5 publiziert, wobei diese Daten in der Regel als Referenzmaterial genutzt werden, da V_2O_5 selbst erst bei relativ hohen Reaktionstemperaturen (500-540 °C) aktiv ist [71-75]. Das katalytische Verhalten von V_2O_5 kann wesentlich verbessert werden, wenn es auf geeigneten Trägern aufgebracht wird, weil

sich dort die aktiven, tetraedrisch koordinierten Vanadium(V)-Spezies in einer optimalen Dispersion ausbilden können. Das Trägermaterial sollte selbst chemisch inert sein und sich unter den Reaktionsbedingungen nicht verändern. Als geeignete Träger haben sich SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 und MgO erwiesen, neuere Arbeiten berichten auch von günstigen Eigenschaften poröser Materialien, wie mesoporöser Silikate (MCM, SBA 15) und HY Zeolithe [5, 8, 26, 27, 34, 76-90]. Die katalytisch aktive Vanadiumkomponente wird in diesen Fällen auf die Oberfläche der Träger mittels spezieller Imprägnierungstechniken aufgetragen.

2.3.2 Präparation und Eigenschaften

Standardsynthese – Imprägnierung von oxidischen Trägern

Die Imprägnierung ist die am weitesten verbreitete Methode, die es auf einfache Art und Weise ermöglicht, geträgerte Katalysatoren herzustellen. Dabei werden mithilfe einer wässrigen, oder nichtwässrigen Lösung der aktiven Vanadiumkomponente die Poren des entsprechenden Trägeroxids getränkt [91-99]. Prinzipiell werden zwei Imprägnierungsmethoden unterschieden:

1. Nassimprägnierung
2. Trockenimprägnierung

Im ersten Fall wird der Träger in einen Überschuss der vanadiumhaltigen Lösung getaucht. Im zweiten Fall wird er mit einer quantitativen Menge der Vanadiumlösung, die sich auf das bekannte Porenvolumen des Trägers bezieht, in Kontakt gebracht. Der Vorteil der Trockenimprägnierung besteht darin, dass die Konzentration der aktiven Vanadiumoxidspezies sehr präzise kontrolliert werden kann. In den meisten Fällen dient NH_4VO_3 als Precursor bei der Imprägnierung im wässrigen Medium [100-104]. Im nichtwässrigen System werden $\text{VO}(\text{acac})_2$ bzw. $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ als Precursoren in organischen Lösungsmitteln eingesetzt [89, 105-107]. Nach der Imprägnierung werden die Materialien üblicherweise getrocknet und anschließend in einem Luftstrom bei hohen Temperaturen (z. B. $500\text{ }^\circ\text{C}$) calciniert. Dieser Prozess stellt durch Kondensationsreaktionen zwischen den auf dem oxidischen Trägermaterial vorhandenen OH-Gruppen (**Abbildung 4**, Seite 16) und den OH- bzw. OR-Gruppen der Vanadiumkomponente die eigentliche chemische Verbindung her [5].

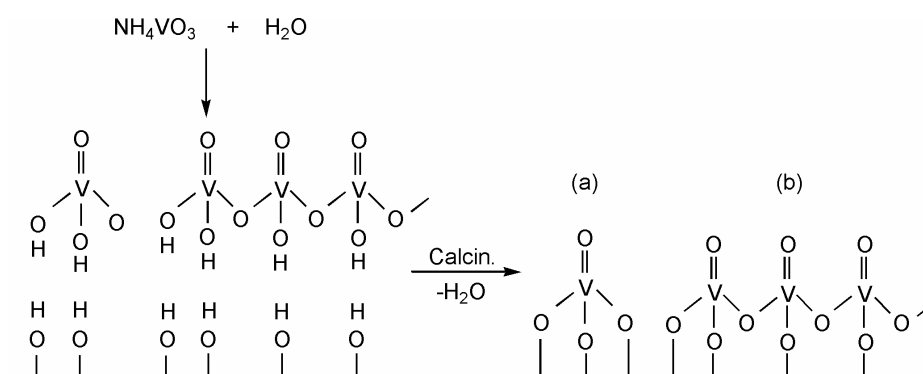


Abbildung 4: Imprägnierung eines oxidischen Trägers mit einer wässrigen NH_4VO_3 -Lösung [5]

Zu den seltener angewendeten Methoden zur Darstellung geträgerter Katalysatoren gehören die chemische Bedampfung (**C**hemical **V**apor **D**eposition, CVD) und die atomare Schichtenbedampfung (**A**tomar **L**ayer **D**eposition, ALD). Bei diesen Methoden werden die oxidischen Träger mit flüchtigen anorganischen oder organometallischen Verbindungen nach und nach unter Ausbildung mehrerer Schichten der aktiven Komponente bedampft. Als Precursoren hierfür eignen sich VCl_4 und VOCl_3 [7, 93, 108, 109].

Ein Vergleich der hier dargestellten Synthesemethoden zeigt, dass in allen Fällen die gleichen Vanadiumoxidspezies auf der Oberfläche des Trägers ausgebildet werden. Bei geringen Vanadiumkonzentrationen entstehen isolierte VO_4 -Einheiten mit einer terminalen $\text{V}=\text{O}$ -Bindung und drei $\text{V}-\text{O}$ -Trägerbindungen (**Abbildung 4 a**), bei höheren Beladungen dimere oder polymere Ketten aus VO_4 -Einheiten (**Abbildung 4 b**) bis hin zu V_2O_5 [110, 111]. Das Hauptproblem besteht demnach darin, ein Trägermaterial zu finden, dass eine optimale Dispersion der katalytischen Komponente auf dessen Oberfläche zulässt. Diese kann erreicht werden, wenn sich eine so genannte Monoschichtbeladung ausbildet. Die Monoschichtbeladung ist definiert als Maximalwert an amorphen, oder zweidimensionalen Vanadiumoxidspezies, die mit dem Träger in Kontakt stehen [84]. Verschiedene oxidische Träger wurden bezüglich ihrer Monoschichtbeladung untersucht und es stellte sich heraus, dass diese in fast allen Fällen erreicht wird, wenn ungefähr 7-8 Vanadiumatome pro nm^2 auf der Oberfläche des Katalysators vorliegen [97, 112].

Mittels Imprägnierung ist es - vor allem bei hohen Vanadiumbeladungen - sehr schwierig,

isolierte und katalytisch aktive Vanadiumoxidspezies auf der Oberfläche von oxidischen Trägern zu erzeugen. Untersuchungen von unterschiedlichen Trägermaterialien haben ergeben, dass sich beispielsweise bei Al_2O_3 schon bei sehr geringen Vanadiumkonzentrationen mehrere Schichten polymerer Vanadiumoxidspezies ausbilden. Bei SiO_2 als Träger werden bis zu einer Vanadiumkonzentration von ca. 5 Gew.-% isolierte Spezies ausgebildet, bei höheren Konzentrationen V_2O_5 . Andere Oxide, wie z. B. MgO und ZrO_2 können mit der Vanadiumkomponente in starke Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Träger und Aktivkomponente treten und Vanadate bilden [7].

Daraus ergibt sich die Frage, ob es durch Anwendung alternativer Synthesemethoden möglich ist, isolierte katalytisch aktive Vanadiumoxidspezies in optimaler Anzahl und Verteilung auf oxidischen Festkörperoberflächen zu generieren. Dazu könnten moderne Präparationsmethoden - so genannte Volumensynthesemethoden - genutzt werden, die es nicht nur ermöglichen, Katalysatoren mit relativ hohen spezifischen Oberflächen zu synthetisieren, sondern außerdem die katalytisch aktive Komponente homogen durch Volumendotierung in inerten Festkörpermateriale zu verteilen.

Volumensynthesemethoden - Dotierung von Metalloxiden

Zu den so genannten Volumensynthesemethoden gehören die Co-Thermolyse, die Co-Präzipitation und die Sol-Gel-Methode. Bei der **Co-Thermolyse** werden die entsprechenden Ausgangsstoffe, meist in der Form von Alkoxiden in einem stöchiometrischen Verhältnis unter Luftausschluss in eine dickwandige Ampulle eingeschmolzen. Anschließend wird diese Ampulle für mehrere Tage auf Temperaturen zwischen 150 und 200 °C aufgeheizt, bis ein Gel entsteht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Ampulle geöffnet und das Lösungsmittel kann langsam verdampfen. Nach einer Nachtrocknung unter Vakuum werden die entstandenen Feststoffe calciniert. Auf diese Art und Weise sind vanadiumdotierte SiO_2 -Materialien synthetisiert worden [113-115]. Der Nachteil dieser Synthesemethode besteht darin, dass sich hier - ähnlich wie bei den imprägnierten Phasen - bei höheren Vanadiumgehalten V_2O_5 bildet.

Die **Co-Präzipitation** ist eine simultane Fällung von mehr als einer Komponente aus einer wässrigen Metallsalz-Lösung oder einem -Sol (stabile Suspension von kolloidalen festen Partikeln oder Polymeren in einer Flüssigkeit). $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, Cu/ZnO und Sn-Sb -Oxide sind typische Katalysatoren, die durch Co-Präzipitationen synthetisiert werden, aber

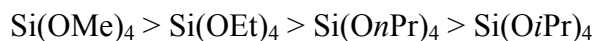
auch für vanadiumdotierte TiO_2 und MgO ist diese Methode getestet worden [116-119]. Sie bietet die Möglichkeit, die katalytisch aktive Komponente in einer definierten Stöchiometrie homogen im Festkörper zu verteilen. Fällungsreaktionen verlaufen prinzipiell in drei Schritten: Übersättigung, Keimbildung und Keimwachstum. Meistens entstehen bei dieser Synthesetechnik kristalline Produkte, wobei es möglich ist, durch Veränderung der Reaktionsbedingungen (Konzentration, Temperatur, pH-Wert) amorphe Präzipitate zu erhalten. Üblicherweise werden aus verschiedenen Gründen die Feststoffe als Hydroxide oder Carbonate gefällt [120]:

1. die Löslichkeit dieser Verbindungen ist relativ gering
2. Hydroxide und Carbonate lassen sich durch Calcinieren leicht zu den Oxiden zersetzen, wobei lediglich H_2O und CO_2 entstehen
3. die Sicherheits- und Umweltproblematik ist als gering einzuschätzen

Die **Sol-Gel-Methode** unterscheidet sich von den anderen hier beschriebenen Prozessen zur Volumendotierung darin, dass aus einem Sol, welches die Wirtsgitter- und die Dotierungskomponente enthält, durch Polykondensation oder/und Hydrolyse ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Dieses Netzwerk kann als zweiphasiges System betrachtet werden, das aus einem Feststoff besteht, der das Lösungsmittel einschließt. Als Precursoren haben sich in der letzten Zeit immer mehr Metallalkoxide durchgesetzt, da die meisten von ihnen in einer hohen Reinheit kommerziell erhältlich sind. Nachdem die einzelnen Komponenten in einem entsprechenden Lösungsmittel gelöst sind, wird die Gelbildung durch eine geringe Menge an Säure oder Base als Katalysator und einer stöchiometrischen Menge H_2O , bezogen auf die Alkoxidgruppen, eingeleitet. Der Sol-Gel-Prozess ist sehr komplex und wird von vielen Parametern beeinflusst [121, 122]:

- von der Art der Precursoren
- von der Konzentration der Precursoren in der Ausgangsmischung
- vom Verhältnis zwischen Alkoxidgruppen und Wasser
- von der Art des Lösungsmittels und des Katalysators
- von der Temperatur
- und vom pH-Wert

Der Einfluss von sterischen Effekten der Precursoren wurde am Beispiel von Si-Alkoxiden untersucht [122]. Je größer die Kettenlänge der Alkoxidgruppe, desto geringer ist die Hydrolysegeschwindigkeit und es gilt folgende Abstufung:



Sol-Gel-Reaktionen werden mittels Säuren oder Basen katalysiert, wobei vom pH-Wert der Lösung abhängt, ob die Reaktion über eine Hydrolyse oder Kondensation abläuft. Bei $\text{pH} < 5$ ist die Kondensationsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und es entstehen Monomere oder Oligomere, die Si-OH-Gruppen enthalten. Dagegen ist die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei pH-Werten > 5 , hier verläuft die Kondensation viel schneller und Oligomere bzw. Polymere mit Si-O-Si-Gruppen werden gebildet. All diese Einflussfaktoren wirken sich selbstverständlich auch auf die Eigenschaften (Struktur, Porosität usw.) der getrockneten und calcinierten Feststoffe aus, und es resultiert daraus eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten [123].

Die nach der Co-Präzipitation entstandenen Hydrogele und nach der Sol-Gel-Methode gebildeten Alkogege werden durch Alterungs-, Trocknungs- und Calciniierungsprozesse modifiziert. Die **Alterung** bezeichnet den Zeitraum zwischen der vollständigen Gelbildung und dem Entfernen des Lösungsmittels. Solange sich das Lösungsmittel in den Poren des Gels befindet kann sich das gebildete Netzwerk verändern, so können z. B. benachbarte M-OH- oder M-OR-Gruppen weitere Kondensationsreaktionen eingehen. Solche Reaktionen können sogar zu einer spontanen Schrumpfung des Gels führen, diesen Vorgang nennt man *Syneresis*. In jedem Fall werden durch derartige Reifungsprozesse die Porengrößen und die spezifischen Oberflächen der Festkörper stark beeinflusst.

Die **Trocknung** der Gele kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. Bei der konventionellen Trocknung durch Temperaturerhöhung und/oder Anlegen von Vakuum werden Xerogege (*xerós*, griech. „trocken“) gebildet, wobei bei einem relativ schnellen Lösungsmittelentzug durch die Kapillarkräfte in den Poren die Netzwerkstruktur zusammenbricht [124-127]. Günstiger ist es, Trocknungsmethoden anzuwenden, bei denen das oxidische Netzwerk weitestgehend erhalten bleibt. Durch überkritische Trocknung, eine Methode die von Kistler entwickelt wurde [128], werden Aerogege (*aér*, griech. „Luft“) erhalten. Hierbei werden die nassen Gele in Autoklaven so weit erhitzt, dass die Temperatur

und somit auch der Druck überkritische Bedingungen erreichen. Das Lösungsmittel wird unter diesen Bedingungen langsam entfernt. Die hohe Porosität dieser Aerogele resultiert daraus, dass durch den langsamen Lösungsmittelentzug die Netzwerkstruktur der getrockneten Gele weitgehend erhalten bleibt. Die überkritische Trocknung ist mittlerweile eine etablierte Methode und wird zur Synthese von SiO_2 [129], sulfatiertem ZrO_2 [130, 131], vanadiumdotierten TiO_2 und SiO_2 [132-137] angewendet. Eine weitere Trocknungsmethode, bei der Phasengrenzen zwischen Flüssigkeit und Gasphase vermieden werden, ist die Gefriertrocknung. Die dabei entstehenden Cryogele (*kryós*, griech. „Frost“) werden durch Einfrieren der nassen Gele mittels flüssigem Stickstoff und anschließender Sublimation erhalten. Obwohl diese Methode wesentlich einfacher zu handhaben ist als die überkritische Trocknung, ist sie bisher zur Darstellung vanadiumhaltiger Katalysatoren noch nicht angewendet worden. [138, 139].

Der letzte Schritt bei der Präparation katalytischer Materialien ist die **Calcinierung**. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels müssen die überschüssigen organischen Precursormaterialien verbrannt werden, außerdem können die Festkörper durch Auswahl einer bestimmten Atmosphäre oxidiert oder reduziert werden. Meist erfolgt die Calcinierung unter Normalbedingungen in einem Ofen, zur besseren Abführung der Verbrennungsprodukte (in den meisten Fällen sind das H_2O und CO_2) kann sie in einem Röhrenofen unter einem Gasstrom durchgeführt werden. Während der Calcinierung wird durch Sinterungsprozesse die Textur der Feststoffe verändert, es können dabei in Abhängigkeit von der Temperatur auch Phasenumwandlungen stattfinden. So entsteht bei der Calcinierung von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bei 300 °C $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, bei 450 °C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, bei 900 °C $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, bei 1000 °C $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und schließlich bei 1200 °C $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [140].

All diese Volumensynthesemethoden sollten sich zur Darstellung vanadiumdotierter Metalloxide eignen. Da die Eigenschaften der Festkörper von den Syntheseverfahren und konkreten Synthesebedingungen abhängen, ist es sinnvoll, verschiedene Volumensyntheseverfahren zu testen. Aus diesem Grund sind in der vorliegenden Arbeit Cryogelphasen mittels Co-Präzipitation und der Sol-Gel-Methode synthetisiert und eingehend analytisch charakterisiert worden (siehe Kapitel 3.1, Seite 28 ff.).

2.4 Charakterisierung der Katalysatoren

Um den Zusammenhang zwischen Struktur, Eigenschaften und Anwendung der Katalysatoren untersuchen zu können, stehen eine Vielzahl von Analysemethoden zur Verfügung. Zu den allgemein bekannten Standardmethoden, die an dieser Stelle nicht erläutert werden brauchen, gehören die Elementaranalyse, ICP-OES, Röntgenpulverdiffraktometrie, ESR-, MAS-NMR-, FTIR-, und Ramanspektroskopie, die Tieftemperatur-Stickstoffadsorption und SEM/EDX.

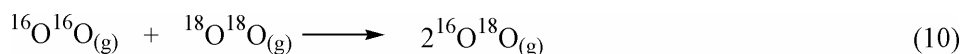
Zur Untersuchung weiterer für die Katalyse besonders relevanter Festkörpereigenschaften wurden in dieser Arbeit darüber hinaus spezielle Methoden genutzt, auf deren theoretische Grundlagen hier kurz eingegangen werden soll.

2.4.1 Temperaturprogrammierter Sauerstoffisotopenaustausch

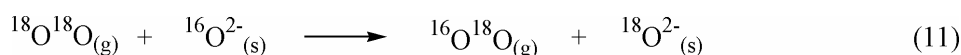
Da selektive Oxidationsreaktionen häufig einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus unterliegen, müssen die Katalysatoren eine hinreichende Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität aufweisen. Diese Eigenschaften lassen sich gezielt mit der Methode des temperaturprogrammierten Sauerstoffisotopenaustauschs (engl. TPIE – Temperature Programmed Isotope Exchange) charakterisieren. Untersuchungen zum Austauschverhalten von ^{18}O und ^{16}O gehen auf Arbeiten von Winter [141], Boreskov [142] und Novakova [143] zurück. Sie liefern Aussagen darüber, welche Art von Sauerstofftransfer während der katalytischen Reaktion stattfindet, Sauerstoff aus der Festphase (^{16}O) oder aus der Gasphase (^{18}O). Außerdem kann die Temperatur der beginnenden Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität im Festkörper relativ exakt ermittelt werden. Mittlerweile ist der Isotopenaustausch auf unterschiedliche Metalloxide [144], dotierte Zirkoniumdioxide [145, 146], ternäre Manganite [147, 148] und Oxocuprate [149] angewendet worden. Aus diesen Arbeiten geht hervor, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Sauerstoffaustauschaktivität und der katalytischen Redoxaktivität in der Oxidationskatalyse besteht.

Tritt gasförmiger isotopenmarkierter Sauerstoff mit einem oxidischen Festkörper in Wechselwirkung, können in Abhängigkeit von der Temperatur drei unterschiedliche Prozesse stattfinden:

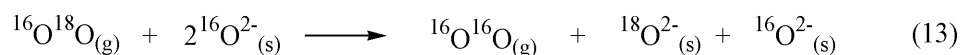
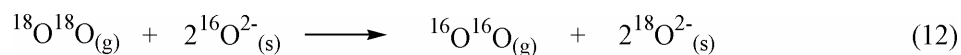
1. homomolekularer Isotopenaustausch (Gleichung 10),



2. partiell heteromolekularer Isotopenaustausch (Gleichung 11),



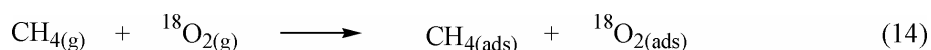
3. vollständig heteromolekularer Isotopenaustausch (Gleichungen 12 und 13),



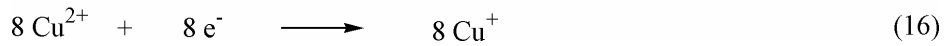
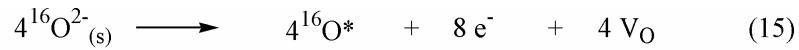
Der homomolekulare Isotopenaustausch ist eine reine Gasphasenreaktion, die vom Feststoff katalysiert wird. Heteromolekulare Austauschreaktionen verlaufen dagegen unter direkter Beteiligung von Sauerstoffanionen aus dem Festkörper. In Abhängigkeit vom Katalysatorsystem können diese Prozesse entweder simultan oder nacheinander ablaufen, in einigen Fällen findet nur einer der Prozesse statt. Untersuchungen der Sauerstoffaustauschaktivität der Übergangsmetalle der IV. Periode zeigten, dass bei Cr_2O_3 sowohl ein partiell als auch ein vollständig heteromolekularer Isotopenaustausch und bei den restlichen Oxiden alle drei Prozesse ablaufen. Reines V_2O_5 nimmt eine Sonderstellung ein, hier findet lediglich ein vollständig heteromolekularer Isotopenaustausch statt. Wird V_2O_5 dagegen auf andere Metalloxide als Träger aufgebracht, laufen sowohl vollständige als auch partiell heterogene Austauschprozesse ab [150, 151].

Setzt man anstelle von $^{16}\text{O}_2$ einen Kohlenwasserstoff als Reaktionspartner für $^{18}\text{O}_2$ ein, ist es sogar möglich, in ^{18}O -haltiger Gasphase Oxidationsreaktionen zu untersuchen, um Schlussfolgerungen zur entsprechenden katalytischen Reaktion abzuleiten. So kann z. B. aus dem Produktspektrum (^{16}O - oder ^{18}O -haltige Produkte) ermittelt werden, ob die entsprechende Reaktion nach einem heteromolekularen Redoxmechanismus abläuft oder die Aktivierung des Kohlenwasserstoffs ausschließlich durch Adsorption an aktiven Oberflächenzentren eingeleitet wird. Am Beispiel der katalytischen Methanoxidation über kupferdotierten Zirkoniumdioxiden sind derartige Reaktionen untersucht worden [146]:

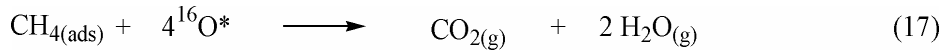
Passieren die Edukte (CH_4 und $^{18}\text{O}_2$) den Katalysator, werden sie auf dessen Oberfläche adsorbiert (Gleichung 14).



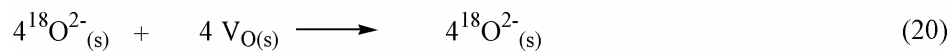
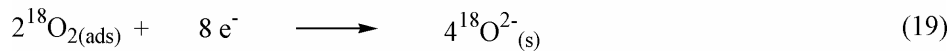
Bei Katalysatoren mit relativ hoher Sauerstoffmobilität tritt $^{16}\text{O}^{2-}$ aus dem Festkörper aus und gleichzeitig wird das Metallion reduziert, in diesem Fall Cu^{2+} zu Cu^+ (Gleichungen 15 und 16).



Der in Gleichung 15 gebildete aktive Sauerstoff (O^*) ist in der Lage, das Kohlenwasserstoffmolekül (Methan) zu CO_2 zu oxidieren, wobei im Festkörpergitter eine Sauerstoffvakanz (V_{O}) entsteht (Gleichung 17).



Der auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte Gasphasensauerstoff (${}^{18}\text{O}_2$) reoxidiert die Metallionen Cu^+ zu Cu^{2+} und nimmt gleichzeitig die vakante Stelle im Festkörper ein (Gleichungen 18 bis 20).



Bei der vollständigen Umsetzung von Methan zu CO_2 kann letztendlich durch Detektion der Reaktionsprodukte (C^{16}O , C^{18}O , C^{16}O_2 , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, C^{18}O_2 , H_2^{16}O bzw. H_2^{18}O) auf den entsprechenden Mechanismus, Redox-, Adsorptionsmechanismus oder beides, geschlossen werden (siehe Seite 63 ff.).

2.4.2 Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten unterschiedlicher Sonden-moleküle

Die Natur der auf der Katalysatoroberfläche vorhandenen aktiven Zentren bestimmt maßgeblich, in welcher Art und Weise selektive Oxidationsreaktionen verlaufen (siehe Kapitel 2.1 und 2.2). Daher hat die Anwendung von *in situ*-Techniken für die Erklärung fundamentaler Struktur-Reaktivitäts Verhältnisse eine große Bedeutung. Oyama *et al.* untersuchten beispielsweise den Einfluss unterschiedlich gebildeter Kohlenwasserstoff-adsorbate auf die Selektivität der Ethan- und Propenoxidation. Die Ergebnisse zeigten, dass in solchen Fällen, in denen die Bindung eines Kohlenwasserstoffintermediates (R) über ein Sauerstoffatom (M-O-R) erfolgt, die selektiven Produkte der Oxidation entstehen. Bindet sich das Intermediat direkt an das Übergangsmetall (M-R) über eine Kohlenstoff-Metallbindung, wird die Totaloxidation begünstigt [152].

Unterschiedliche Sonden- bzw. Probenmoleküle eignen sich, um die Natur von Oberflächenzentren zu bestimmen. So werden beispielsweise CO und NO eingesetzt, um das Adsorptionsverhalten dieser Moleküle an reduzierten Metallionenzentren zu untersuchen. Mittels dieser Methode können Oxidationszustände von reduzierten Übergangsmetallen ermittelt werden [153, 154]. Ein wesentlich größeres Anwendungsgebiet ist die Bestimmung von sauren bzw. basischen Zentren auf der Katalysatoroberfläche. Die Basizität wird in der Regel mittels Adsorption von CO₂ detektiert, wobei auch andere saure Moleküle wie SO₂, CO, Pyrrol, Acetonitril und Acetylen eingesetzt werden können [155-157]. Für die Ermittlung der Art, Anzahl und der Stärke von sauren Oberflächenzentren steht eine Reihe von basischen Verbindungen zur Verfügung: Piperidin, Ammoniak, Pyridin, Aceton, Acetonitril, NO und CO. Bei der Wahl eines geeigneten basischen Sondenmoleküls sind folgende Auswahlregeln zu beachten [40]:

- die Basizität des Sondenmoleküls sollte relativ hoch sein, und es sollte selbst keine sauren Zentren besitzen
- es sollte eine leichte Unterscheidung zwischen der Art (Brønsted- oder Lewis-Zentren) und Stärke der auf der Probenoberfläche befindlichen sauren Zentren möglich sein
- die Adsorption darf durch die Größe des Sondenmoleküls nicht sterisch behindert sein

Aufgrund ihrer hohen Basizität und wegen ihrer thermischen Beständigkeit sind Pyridin und Ammoniak besonders für den Einsatz als Sondenmoleküle geeignet. Für die Detektion der Oberflächenadsorbatspezies kommen vor allem kalorimetrische Verfahren [158, 159], die FTIR-Spektroskopie [160-165] und die temperaturprogrammierte Desorption zum Einsatz [166-171].

Da der Mechanismus katalytischer Reaktionen maßgeblich durch Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte sowohl der Reaktanten als auch der Produkte beeinflusst wird, ist es von besonderem Interesse, wie sich die entsprechenden Kohlenwasserstoffmoleküle an der Katalysatoroberfläche verhalten. So können Informationen über die Art der gebildeten Oberflächenspezies mittels FTIR-Spektroskopie ermittelt werden [58, 172]. Ein Vergleich der Propanadsorption und der ODH von Propan an Al₂O₃-geträgerten V₂O₅-Katalysatoren zeigte eindeutig einen Zusammenhang zwischen den gebildeten Adsorbatspezies und den Produkten der selektiven Oxidation. So konnten Isopropoxidspezies als Vorstufen des

Propens und Acetat- oder Formiatspezies als Vorstufen von CO bzw. CO₂ identifiziert werden [173, 174]. Auf diese Art und Weise können auch die Wechselwirkungen des Methanolmoleküls mit unterschiedlichen Festkörperoberflächen untersucht werden. Nach der Beladung des Probenmaterials mit Methanol werden die gebildeten Methanoladsorbatspezies (adsorbiertes Methanol an Lewis-Zentren gebunden oder Methoxyspezies an basischen Zentren) bei unterschiedlichen Temperaturen *in situ* vermessen und so ein Zusammenhang zwischen der Stärke der sauren Zentren und dem Adsorptionsverhalten hergestellt. Außerdem kann über die Detektion von Formiatspezies, die sich durch Readsorption von Formaldehyd bilden, auf das Verhalten in der katalytischen Reaktion geschlossen werden [82, 175-180].

Die Chemisorption von Methanol eignet sich auch für die Bestimmung quantitativer Adsorptionsparameter, dafür stehen verschiedene Methoden, wie die temperaturprogrammierte Desorption, die temperaturprogrammierte Reaktionsspektroskopie und kalorimetrische Methoden zur Verfügung [181-183]. So können aus Aufnahmen der Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen Rückschlüsse auf energetische Größen wie Adsorptionswärmen geschlossen werden (siehe Seite 76 ff.).

2.5 Ziel der Arbeit

Zum Einsatz von vanadiumhaltigen Metalloxiden in der selektiven Oxidationskatalyse existieren zahlreiche Publikationen. Die meisten dieser Arbeiten befassen sich mit der Synthese und den Eigenschaften von geträgerten VO_x-Spezies auf unterschiedlichsten oxidischen Trägermaterialien mittels verschiedener Imprägnierungstechniken. Durch Anwendung dieser Synthesemethoden ist es jedoch sehr schwierig, isolierte katalytisch aktive VO_x-Spezies in einer optimalen Verteilung zu erzeugen. Nur wenige Forschungsgruppen beschäftigen sich mit der Dotierung inerter Wirtsgitter mit Vanadium durch Aerogelsynthesen und Co-Thermolyse [113-115, 132-135]. Bei diesen Arbeiten stand der Aspekt der Syntheseoptimierung im Vordergrund, wobei die Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften kaum analysiert wurden. Deshalb besteht ein großes Interesse an der Entwicklung alternativer Synthesemethoden, die es ermöglichen, Vanadium in verschiedenen Konzentrationen, durch Volumendotierung homogen in einem inerten Wirtsgitter zu verteilen und die katalytischen Eigenschaften solcher „festen Lösungen“ eingehend zu untersuchen. Als katalytische Testreaktionen sind die ODH von Propan zu

Propen und die selektive Methanolveroxidation zu Formaldehyd ausgewählt worden. Diese Reaktionen sind anwendungstechnisch sehr interessant, es besteht aber nach wie vor das Problem, ausreichende Selektivitäten in Bezug auf die gewünschten Produkte zu erzielen.

Die Reaktivität von geträgerten vanadiumhaltigen Katalysatoren und damit verbunden die Produktpalette der jeweiligen Selektivreaktion hängt sehr stark von der Redoxaktivität bzw. Sauerstoffaustauschaktivität der aktiven Komponente des Katalysators ab [19-21, 64]. Auch der saure bzw. basische Charakter der Festkörperoberfläche und die Anzahl verfügbarer Zentren ist von entscheidender Bedeutung für den Verlauf von Selektivoxidationen [32, 37]. All diese Eigenschaften werden maßgeblich durch die Natur des Trägermaterials beeinflusst, sodass zu erwarten ist, dass in analoger Weise die Wahl des Wirtsgitters volumendotierter Katalysatoren eine wichtige Rolle für die Katalyse spielen wird.

Da der Zusammenhang zwischen Redoxaktivität und der Art bzw. Anzahl saurer Zentren bisher kontrovers diskutiert wird, soll in dieser Arbeit durch geschickte Auswahl der Wirtsgitter vanadiumhaltiger Katalysatoren eine breite Variabilität dieser Eigenschaften erzielt werden. Dazu bieten sich auch als Trägermaterialien genutzte Oxide (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) an, deren Struktur einen Einbau von Vanadiumoxidspezies ins Gitter ermöglicht. Bei der Dotierung von Metalloxiden mit Vanadium entstehen üblicherweise Brønsted-saure oder gemischte Brønsted- und Lewis-saure Oberflächen. Da die Aktivierung von Kohlenwasserstoffen aber auch an reinen Lewis-sauren Zentren erfolgen kann, sollen auch Katalysatoren mit derartigen Oberflächenzentren untersucht werden. Solche überwiegend Lewis-sauren Oberflächen weisen u. a. Metallfluoride wie AlF_3 oder die entsprechenden -oxofluoride auf. Diese Verbindungen sind allerdings bisher weder als Trägermaterialien noch als Wirtsgitter für vanadiumhaltige Redoxkatalysatoren eingesetzt worden. Die verschiedenen, mit alternativen Techniken synthetisierten volumendotierten Feststoffe sind mit den gängigen Analysemethoden (ICP-OES, XRD, BET usw.) eingehend zu charakterisieren. Informationen zum Oxidationszustand und zur Koordination der Vanadiumspezies im Gitter sollen aus Raman-, ESR- und MAS-NMR-Messungen gewonnen werden. Darüber hinaus sind ausgewählte Proben mit speziellen Analysemethoden wie Adsorptionsmessungen mit geeigneten Sondenmolekülen (Pyridin, Ammoniak und Methanol) und temperaturprogrammierten Umsetzungen mit $^{18}\text{O}_2$ (TPIE) zu untersuchen. Der Einfluss der unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften soll schließlich mit dem Verhalten in der selektiven Oxidationskatalyse (ODH von Propan und selektive Methanolveroxidation) korreliert werden.

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit ist auf folgende Schwerpunkte ausgerichtet:

1. Anpassung der Methoden zur Synthese volumendotierter vanadiumhaltiger Katalysatoren unter Nutzung verschiedener alternativer Präparationstechniken und umfassende analytische Charakterisierung,
2. Variation des Vanadiumgehalts und des Wirtsgitters und Untersuchung der damit einhergehenden Veränderungen der Eigenschaften der Feststoffe,
3. spezielle Charakterisierung mithilfe spektroskopischer Verfahren, Adsorptionsmessungen und temperaturprogrammierter Verfahren sowie Analyse der redoxkatalytischen Eigenschaften der präparierten Phasen zur Identifizierung der katalytisch aktiven Vanadiumoxidspezies auf der Festkörperoberfläche,
4. Klärung der Zusammenhänge zwischen Sauerstoffmobilität, Acidität und katalytischen Eigenschaften vanadiumhaltiger Feststoffe am Beispiel der selektiven Oxidation von Propan und Methanol

3 Vanadiumdotierte oxidische Katalysatoren

3.1 Synthese und Eigenschaften

Zwei unterschiedliche Synthesemethoden (Co-Präzipitation und Sol-Gel-Methode) zur Präparation volumendotierter vanadiumhaltiger Katalysatoren bilden eine erste Schwerpunktsetzung dieser Arbeit. Die Co-Präzipitation ermöglicht die Synthese aus wässrigen Metallsalzlösungen und ist schon für die Präparation vanadiumdotierter Titanoxide und Magnesiumoxide beschrieben [116-119]. In der Regel entstehen bei dieser Präparationstechnik kristalline Fällungsprodukte, wobei durch Variation der Syntheseparameter (Lösungsmittel, Temperatur, Alterung usw.) auch poröse, röntgenamorphe Phasen erhalten werden können [120].

Durch Anwendung der Sol-Gel-Technik ist es möglich, aus alkoholischen Precursoren und Lösungen katalytische Materialien mit relativ hohen spezifischen Oberflächen und Porositäten zu präparieren. Außerdem bietet sich die Möglichkeit, verschiedene Komponenten (z. B. unterschiedliche oxidische Materialien) in einem einzigen Syntheseschritt zu vereinen [191]. Aus diesem Grund sollte diese Methode sehr gut geeignet sein, vanadiumdotierte Metalloxide mit variablen Vanadiumgehalten zu präparieren. Bei der Sol-Gel-Methode entsteht aus einem Sol, das die entsprechenden Metallalkoxide enthält, durch Agglomeration der im Sol befindlichen kolloidalen Partikel ein dreidimensionales Netzwerk. Der Zusammenhalt dieses Netzwerkes kann dabei durch kovalente Bindungen, van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrücken gegeben sein. Bei der Sol-Gel-Reaktion laufen gleichzeitig Hydrolyse- und Kondensationsprozesse ab, wobei vom pH-Wert abhängt, welcher der Prozesse geschwindigkeitsbestimmend ist. In sauren Medien wird die Hydrolyse begünstigt, in basischen eher die Kondensation der Alkoxidgruppen. Die meisten Arbeiten

befassen sich mit Reaktionen, die durch Protonen katalysiert werden [126, 192, 193], wobei sich gezeigt hat, dass eine Erhöhung der Protonenkonzentration zur Verlängerung der Gelbildungszeiten führt [194].

Beide Präparationstechniken stellen eine viel versprechende Alternative zu den herkömmlichen Imprägnierungstechniken dar, da mit beiden volumendotierte Vanadiumkatalysatoren mit hoher spezifischer Oberfläche und Porosität erzeugt werden können. Dazu muss das Lösungsmittel der nassen Hydrogele bzw. Alkogege mittels Gefriertrocknung entfernt werden, um weitgehend die Netzwerkstruktur der Gele zu erhalten. Durch Anwendung dieser Trocknungsmethode auf vanadiumdotierte Precursoren sollen die gebildeten Cryogege [139, 184-187] ähnliche Eigenschaften aufweisen (hohe spezifische Oberflächen und Porositäten, sowie geringe Dichten) wie Aerogege, die durch die sehr aufwändige Methode der überkritischen Trocknung erhalten werden können. Neben den Syntheseparametern wird der Vanadiumgehalt die Eigenschaften der Feststoffe wesentlich beeinflussen; deshalb ist es wichtig, die Konzentration von Vanadium in allen Systemen schrittweise zu variieren.

Zunächst soll untersucht werden, ob es unter Nutzung der o. g. Präparationstechniken möglich ist, vanadiumdotierte Zirkoniumdioxide, Siliciumdioxide oder Aluminiumverbindungen herzustellen, die bisher fast ausschließlich als Trägermaterialien für Vanadium eingesetzt wurden.

3.1.1 Vanadiumdotiertes Zirkoniumdioxid – Co-Präzipitation

Zirkoniumdioxid ist sehr gut als Träger für vanadiumhaltige Katalysatoren geeignet, denn es ist chemisch inert, thermisch stabil und kann mit relativ hohen spezifischen Oberflächen synthetisiert werden. Die eingangs beschriebenen Präparationsmethoden bieten die Möglichkeit, selbst bei hohen Vanadiumkonzentrationen eine optimale Verteilung katalytisch aktiver VO_x -Spezies zu gewährleisten und die Vanadatbildung zu unterdrücken. Theoretisch ist sogar ein Einbau von Vanadium in das Zirkoniumdioxidgitter denkbar, wenn man die tabellierten Ionenradien als relevantes Kriterium betrachtet. Die Ionenradien von oktaedrisch koordiniertem Vanadium(V) und Vanadium(IV) sind mit 68 bzw. 72 pm fast identisch mit dem Platzbedarf von tetraedrisch koordiniertem Zirkonium(IV) mit 73 pm [262]. Tetraedrisch koordinierte Vanadiumspezies sind kleiner und könnten aus rein sterischer Sicht ebenfalls in bestimmtem Maße auf Zr(IV)-Plätzen ins Gitter eingebaut

werden. Allerdings würde die Substitution zu einer Verzerrung der Struktur und möglicherweise sogar zu Phasenumwandlungen des Wirtsgitters führen. Ob Vanadiumspezies auf Zr(IV)-Plätzen in das teilweise kovalente Zirkoniumdioxidgitter eingebaut werden, hängt jedoch nicht allein von den formalen Ionenradien, sondern auch von anderen Faktoren ab. Die Möglichkeit des Einbaus durch Volumendotierung muss deshalb experimentell überprüft werden.

Allgemeine Synthesevorschrift

Die Co-Präzipitation wird üblicherweise im wässrigen Medium durchgeführt [190]. Dabei werden die klaren Metallsalzlösungen, bestehend aus Ammoniumvanadat und Zirkonylchlorid jeweils in Wasser gelöst, vereinigt (pH-Wert der Lösung ~ 1), um dann anschließend eine gemeinsame Fällung der entsprechenden Hydroxide durch Zugabe von wässriger Ammoniaklösung bei Raumtemperatur herbeizuführen. Zum Zeitpunkt des Zustands, an dem durch weitere Zugabe des Fällungsreagenz kein Niederschlag mehr ausfällt, beträgt der pH-Wert der Lösung 9-10. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat chloridfrei ist (siehe auch Kapitel 7.1, Seite 134). Auf diese Art und Weise sind vanadiumdotierte Zirkoniumdioxide mit abgestuften Vanadiumgehalten (0 bis 25 mol-%) hergestellt worden.

Probenbezeichnung: **VZ 00 CP** bis **VZ 25 CP** (**VZ** bedeutet vanadiumdotiertes Zirkoniumdioxid, die Zahlen **00**, **05**, **10**, **15**, **20** und **25** geben den prozentualen Stoffmengenanteil von Vanadium an und **CP** bedeutet Co-Präzipitation)

Variation des Lösungsmittels

Parida *et al.* [184] haben bei der Synthese von sulfatierten Zirkoniumdioxiden festgestellt, dass sich durch eine Abwandlung des Lösungsmittels von der rein wässrigen Phase zu einer wässrig/organischen Mischphase Feststoffe mit wesentlich höheren spezifischen Oberflächen präparieren lassen. Es gilt nun festzustellen, ob dieser Effekt auch bei der Synthese von vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden auftritt. Die wässrigen Metallsalzlösungen der Ausgangsstoffe werden dabei tropfenweise zu einem Gemisch, bestehend aus Ammoniaklösung und *tert.*-Butanol gegeben, sodass letztlich ein Verhältnis Wasser : *tert.*-Butanol von 2 : 3 erreicht wird. Der dabei gebildete Niederschlag wird wie bei der

allgemeinen Synthesevorschrift weiter behandelt. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Eigenschaften vanadiumhaltiger Zirkoniumdioxide wird an einer Probe mit einem Vanadiumgehalt von 10 mol-% getestet.

Probenbezeichnung: **VZ 10 BuOH CP** (**BuOH** steht hierbei für das Lösungsmittelgemisch Wasser/*tert.*-Butanol)

Alterung der Präzipitate

Bei der Alterung, vor allem bei erhöhter Temperatur, kann das bei der Synthese entstandene oxidische Netzwerk weitere Kondensationsreaktionen eingehen und somit die spezifische Oberfläche der Feststoffe merklich erhöht werden. Bell *et al.* [188] präparierten auf diese Art und Weise ZrO_2 im basischen Medium, mit einer spezifischen Oberfläche von $400 \text{ m}^2/\text{g}$, ohne eine Phasenänderung des ZrO_2 herbeizuführen, was normalerweise unter den angewendeten Synthesebedingungen der Fall wäre [189]. Die nach der allgemeinen Synthesevorschrift erhaltenen Präzipitate werden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und bei dieser Temperatur für unterschiedliche Zeiträume belassen (12, 24, 48 bzw. 96 h). Die Aufarbeitung erfolgt unter den oben beschriebenen Bedingungen.

Probenbezeichnung: **VZ 10 12h CP** bis **VZ 10 96h CP** (**12h-96h** ist die entsprechende Alterungszeit)

Nach dem Abfiltrieren der Niederschläge und dem Auswaschen der Chlorid-Ionen schließt sich ein Trocknungsprozess an. Aus oben genannten Gründen wird zur Trocknung der Hydrogele ein Gefriertrockner genutzt, wobei die Gele mit flüssigem Stickstoff eingefroren werden und anschließend das Lösungsmittel langsam, mittels Sublimation entfernt wird.

Die abschließende Calcinierung dient letztlich der Entfernung von chemisch gebundenem Wasser in Form von OH-Gruppen, eventuell noch vorhandenen Alkoxidgruppen und CO_2 , wobei gleichzeitig die Struktur der Festkörper modifiziert und aktive Phasen generiert werden können. In Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen (Temperatur, Medium) können gewünschte Oxidationszustände im Festkörper eingestellt werden. Die hier synthetisierten Katalysatoren werden unter leicht oxidierenden Bedingungen ($550 \text{ }^\circ\text{C}$, Luftstrom: 20 ml/min) calciniert, sodass die Vanadiumkomponente möglichst in der Oxidationsstufe +V gebildet wird.

In **Abbildung 5** sind die verschiedenen Synthesewege schematisch zusammengefasst:

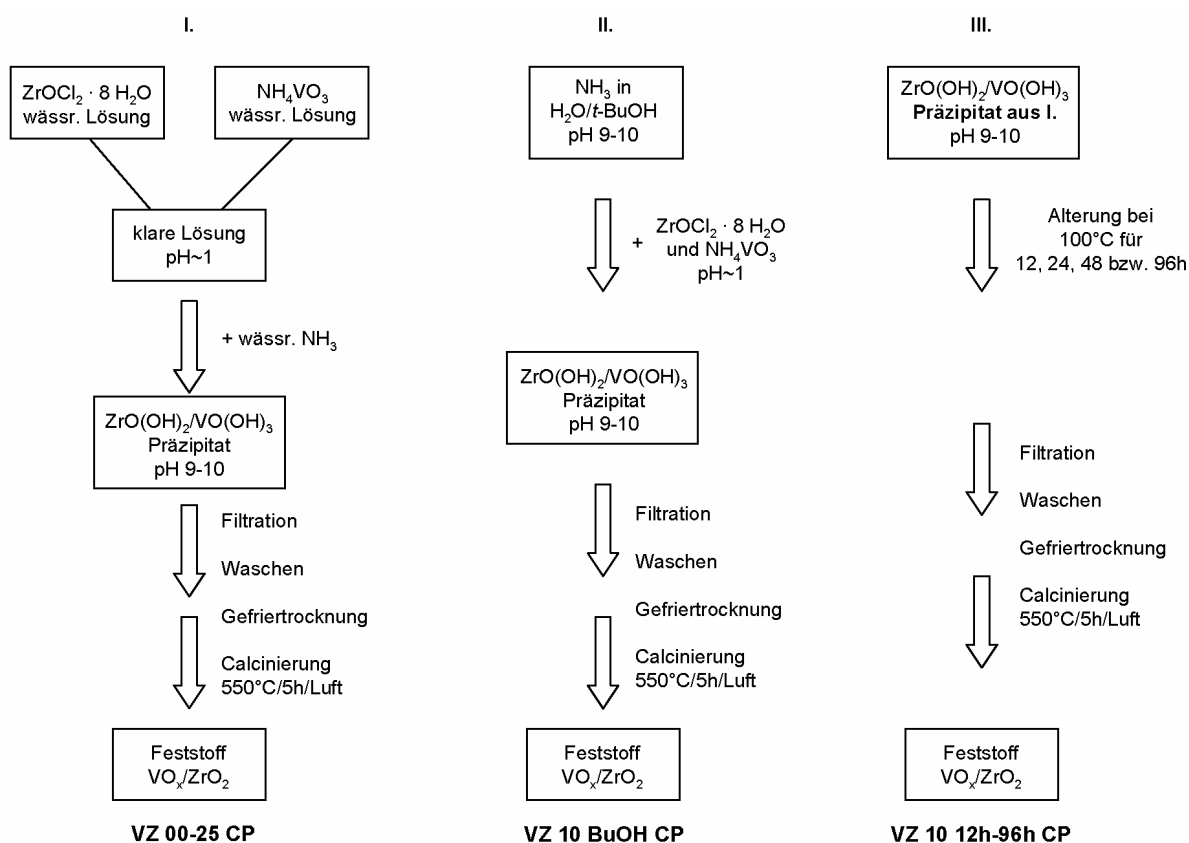


Abbildung 5: Syntheseschritte zur Darstellung vanadiumdotierter Zirkoniumdioxidphasen mittels Co-Präzipitation

3.1.2 Vanadiumdotiertes Zirkoniumdioxid – Sol-Gel-Methode

Allgemeine Synthesevorschrift

Zirkonium(IV)-butoxid und Vanadium(V)-oxidtripropoxid sind die Ausgangsstoffe für die Präparation vanadiumdotierter Zirkoniumdioxide mittels Sol-Gel-Methode. Durch die Zugabe von Salzsäure und einer stöchiometrischen Menge Wasser wird die Hydrolyse bzw. Kondensation eingeleitet. Da die Hydrolysegeschwindigkeit der verwendeten Alkoxide bei Raumtemperatur eher gering ist, muss die Gelbildung durch Erwärmen auf 70°C beschleunigt werden (siehe Kapitel 7.1, Seite 134). Bei dieser Reaktion entstehen in allen Fällen klare, feste Gele mit abgestuften Vanadiumgehalten von 0 bis 25 mol-%.

Probenbezeichnung: **VZ 00 SG** bis **VZ 25 SG** (VZ bedeutet vanadiumdotiertes Zirkoniumdioxid, 00 bis 25 gibt den prozentualen Stoffmengenanteil von Vanadium an und SG bedeutet Sol-Gel-Methode)

Tabelle 2: Gelbildungszeiten in Abhängigkeit von der V-Konzentration

Probenbezeichnung	Anteil $\text{VO}_x/\text{mol-\%}$	Gelbildungszeit/h
VZ 00 SG	0	0,25
VZ 05 SG	5	0,50
VZ 10 SG	10	1,00
VZ 15 SG	15	22,50
VZ 20 SG	20	40,00
VZ 25 SG	25	96,00

Die Gelbildungsgeschwindigkeit hängt stark von der Vanadiumkonzentration ab. Je größer der Vanadiumanteil, umso mehr bestimmt das Hydrolyseverhalten des Vanadiumprecursors, zu welchem Zeitpunkt die vollständige Gelbildung beendet ist (**Tabelle 2**).

Das Verhalten in Bezug auf die Hydrolysegeschwindigkeiten wird nicht nur bei chemisch verschiedenen Alkoxidprecursoren beobachtet, sondern tritt auch innerhalb ähnlicher Stoffklassen auf, z. B. bei Verwendung von Zirkoniumprecursoren mit unterschiedlichen Alkoxidgruppen. Zirkonium(IV)-propoxid ist so reaktiv, dass sofort nach Zugabe des Katalysators und der entsprechenden Menge Wasser die Gelbildung einsetzt, in manchen Fällen kommt es sogar zur Präzipitatbildung. Um dies zu verhindern, haben Livage et al. Zirkonium(IV)-propoxid mittels Acetylaceton komplexiert [195]. Die Verwendung weniger reaktiver Precursoren führt allerdings zum gleichen Ziel und man erspart sich eine Fremdkomponente im System.

Das Lösungsmittel wird analog zu den co-präzipitierten Phasen mittels Gefriertrocknung entfernt und auch die abschließende Calcinierung erfolgt unter den gleichen Bedingungen. In **Abbildung 6** sind die einzelnen Schritte der Sol-Gel-Methode zusammengefasst.

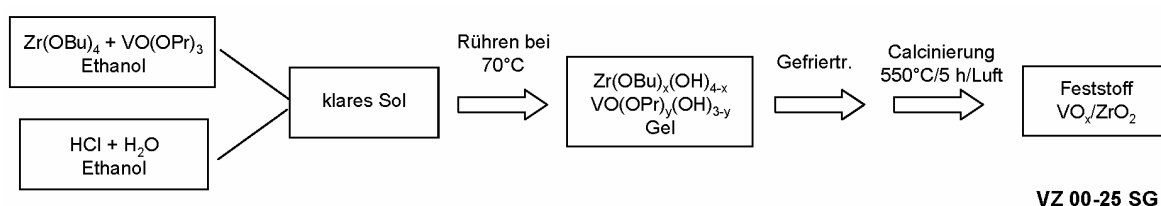


Abbildung 6: Syntheseschritte zur Darstellung vanadiumdotierter Zirkoniumdioxidphasen nach der Sol-Gel-Methode

Eigenschaften der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide - Standardcharakterisierung

Bei der Charakterisierung der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide mit den Standardmethoden (chemische Analyse, XRD, Raman- und NMR-Spektroskopie sowie BET) soll insbesondere der Einfluss der variierten Syntheseparameter und des Vanadiumgehalts auf die Volumen- und Oberflächeneigenschaften der oxidischen Katalysatoren analysiert werden.

Elementaranalyse und ICP-OES:

Wenn bei der Synthese der Feststoffe von organischen Precursormaterialien ausgegangen wird, ist der elementaranalytisch bestimmte Kohlenstoffgehalt der pulverförmigen Materialien ein wichtiger Indikator, der anzeigt, ob die Calcinierungsbedingungen ausreichend waren, die überschüssigen organischen Ausgangsstoffe vollständig zu verbrennen.

Die ICP- Optische Emissionsspektroskopie liefert Aussagen zu den Metallgehalten der Katalysatoren. In diesem Fall kann über das Verhältnis Zr/V auf den tatsächlichen Vanadiumgehalt der Proben geschlossen werden.

In **Tabelle 28** auf Seite 164 sind sowohl die experimentell bestimmten Zusammensetzungen als auch die Volumen- und Oberflächeneigenschaften der einzelnen vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide aufgelistet. Die Kohlenstoffgehalte aller synthetisierten Festkörper liegen unter 0.3 %. Das bedeutet, dass selbst bei der Sol-Gel-Methode unter Einsatz organischer Precursoren nahezu das gesamte organische Ausgangsmaterial bei der Calcinierung umgesetzt wird. Die Vanadiumgehalte schwanken etwas um den theoretischen Wert, aber selbst bei höheren Gehalten konnte dieser, unabhängig von der Synthesemethode, relativ genau eingestellt werden.

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD):

Mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie soll in erster Linie untersucht werden, in welcher Struktur das erhaltene Oxid kristallisiert und ob kristalline Verunreinigungen (speziell in den höherdotierten Proben) enthalten sind.

Zirkoniumdioxid gehört zu den polymorphen Verbindungen, seine bei relativ tiefen Temperaturen (bis 650 °C) existente tetragonale Phase ist metastabil und wird auf die

Anwesenheit von Verunreinigungen zurückgeführt bzw. auf eine Stabilisierung kleinerer Kristallite durch die Oberflächenenergie. Üblicherweise kristallisiert reines Zirkoniumdioxid unterhalb 1200 °C in seiner monoklinen Modifikation. Die stabile tetragonale Phase des Zirkoniumdioxids wird erst im Temperaturbereich oberhalb 1200 °C ausgebildet [188, 196-198], ab 2300 °C existiert ausschließlich eine kubische Modifikation [199-201].

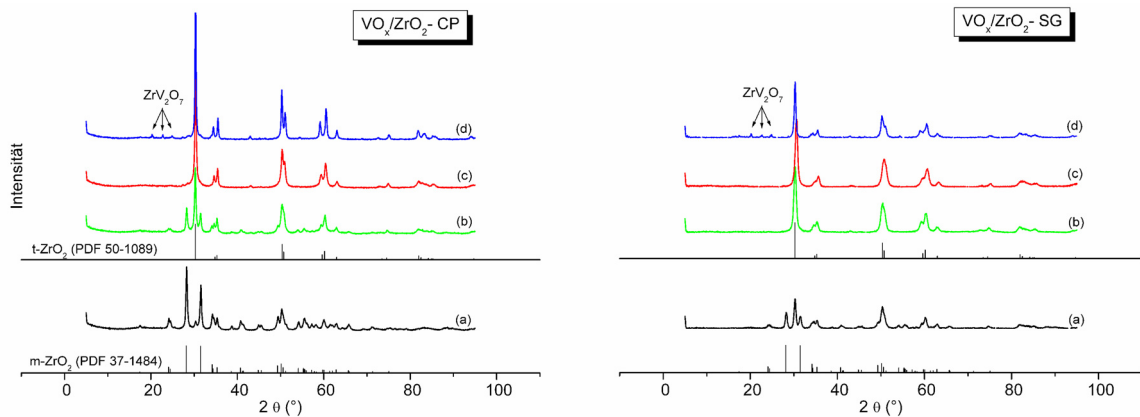


Abbildung 7: Pulverdiffraktogramme der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide mittels Co-Präzipitation (VO_x/ZrO_2 - CP) und Sol-Gel-Methode (VO_x/ZrO_2 - SG) präpariert: (a) reines ZrO_2 , (b) 5 mol-% VO_x , (c) 10 mol-% VO_x und (d) 20 mol-% VO_x

Die Pulverdiffraktogramme der experimentell hergestellten Zirkoniumdioxidphasen verdeutlichen, dass reines Zirkoniumdioxid, nach der Co-Präzipitationsmethode präpariert, fast ausschließlich in der monoklinen Modifikation kristallisiert. Das Zirkoniumdioxid aus der Sol-Gel-Methode hingegen kristallisiert in einer Mischphase der monoklinen und tetragonalen Struktur (**Abbildung 7 a**). Dieser Effekt steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Su *et al.*, die die Kristallinität von Zirkoniumdioxid in Abhängigkeit unterschiedlicher Synthesemethoden diskutieren (Co-Präzipitation, Aerogel- und Cryogelsynthesen) [139]. Die Vanadiumdotierung führt dazu, dass zunehmend die tetragonale Phase des Zirkoniumdioxids stabilisiert wird, ab ca. 10 mol-% kristallisieren die Festkörper vollständig in der tetragonalen Struktur. Als Vergleich sind die PDF-Daten des t- ZrO_2 (PDF 50-1089) und des m- ZrO_2 (PDF 37-1484) in **Abbildung 7** angegeben. Ein ähnliches Verhalten beobachteten Mercera *et al.* [202], die lanthan- und yttriumdotierte Zirkoniumdioxide durch Co-Präzipitation bei Raumtemperatur herstellten.

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, dass das Kristallisationsverhalten von vielen

Faktoren (Synthesemethode, Calcinierungstemperatur, Dotierungsreagenz) abhängt und dass durch Variation der Konzentrationen an Vanadium (Dotierungsreagenz) die Struktur des Wirtsgitters beeinflusst werden kann. Ab ca. 20 mol-% Vanadium wird Zirkoniumvanadat als separate Phase detektiert (**Abbildung 7 d**, Seite 35). Im Gegensatz zu Katalysatoren, die durch Imprägnierung der Vanadiumkomponente auf Metalloxid-Trägermaterialien synthetisiert werden, ist selbst bei hohen Vanadiumgehalten durch Anwendung der hier vorgestellten Präparationsmethoden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie kein V_2O_5 nachweisbar [26, 27].

Ein Wechsel des Lösungsmittels bei der Co-Präzipitation von rein wässriger Lösung zu einem Gemisch aus Wasser und *tert.*-Butanol führt bei einem Vanadiumanteil von 10 mol-% dazu, dass nicht eine rein tetragonale, sondern eine Mischphase aus tetragonalem und monoklinem Zirkoniumdioxid ausgebildet wird (**Abbildung 8 a**). Eine Alterung der Präzipitate führt zunächst nicht zu einer Veränderung der tetragonalen Struktur, erst nach ca. 48 h sind die Feststoffe röntgenamorph (**Abbildung 8 b-d**). Chuah *et al.* [189, 203, 204] beobachteten ähnliche Effekte: Kurze Alterungszeiten beeinflussen die Ausbildung der entsprechenden Phasenstrukturen nicht bzw. nur geringfügig, eine Alterung über einen längeren Zeitraum hingegen (> 48 h) führt immer zur Ausbildung röntgenamorpher Zirkoniumdioxidphasen. Werden diese amorphen Phasen bei hohen Temperaturen (1000 °C) calciniert, stabilisiert sich in allen Fällen die monokline Struktur des Zirkoniumdioxids.

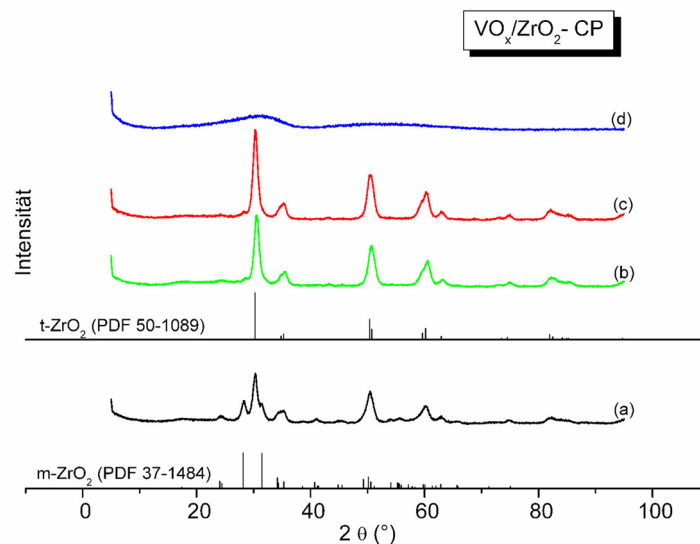


Abbildung 8: Röntgenpulverdiffraktogramme der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide mittels Co-Präzipitation synthetisiert unter Variation des Lösungsmittels (a) und der Alterungszeiten, (b) 12 h, (c) 24 h und (d) 96 h

Ramanspektroskopie:

Die Ramanspektroskopie ist eine Methode, die Informationen über die strukturelle Beschaffenheit von Feststoffen liefert, selbst dann, wenn diese röntgenamorph und lokal begrenzt vorliegen. Bei der hier angewandten Technik wird ein Laserstrahl auf einen sehr kleinen Probenbereich an verschiedenen Stellen des Feststoffmaterials fokussiert und dort jeweils ein Ramanspektrum aufgenommen. Mit dieser Methode lassen sich Spektren ermitteln, die von Objekten stammen, die nicht größer als 1-10 μm sind und auf diese Weise auch kleinere Verunreinigungen der amorphen Produkte analysieren.

Unterhalb von 700 cm^{-1} dominieren in den Ramanspektren die Banden des monoklinen (180 , 190 und 475 cm^{-1}) und tetragonalen (145 , 265 , 640 cm^{-1}) Zirkoniumdioxids [205-210], d. h. bei den Proben mit 5 mol-% Vanadiumanteil kann die Phasenzusammensetzung, die sich aus der Pulverdiffraktometrie ergeben hat, bestätigt werden (**Abbildung 9** b und c). Ebenso verhält es sich bei dem Feststoff VZ 20 CP, dieser besteht zu einem großen Anteil aus tetragonalem Zirkoniumdioxid, die Banden des monoklinen Zirkoniumdioxids sind dort nur sehr schwach ausgeprägt. Die Vanadiumverbindungen der Proben VZ 05 CP und VZ 05 SG werden durch eine breite, starke Bande um 769 , sowie einer schwachen Bande bei 997 cm^{-1} präsentiert. Diese beiden Banden stehen für Zirkoniumvanadat (ZrV_2O_7) [211-213, 218], wobei die Breite der Banden erkennen lässt, dass dieses in amorpher bzw. stark gestörter Form vorliegt. Die asymmetrische Form der Bande bei 769 cm^{-1} und die angedeuteten Schultern im Bereich von 800 - 950 cm^{-1} , hervorgerufen durch V-O-V-Streckschwingungen, sprechen dafür, dass außerdem noch Polyvanadate vorhanden sind [6].

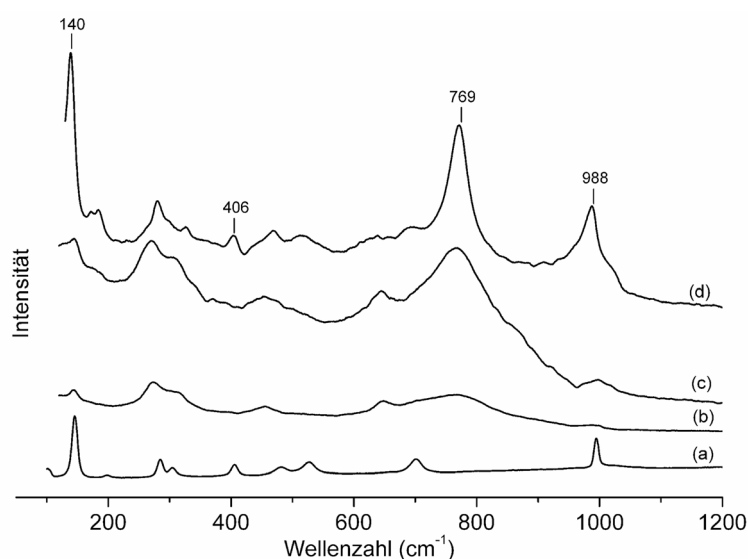


Abbildung 9: Ramanspektren von V_2O_5 (a), VZ 05 SG (b), VZ 05 CP (c), und VZ 20 CP (d)

Eine Erhöhung des Vanadiumgehalts (VA 20 CP) führt zur Ausbildung von V_2O_5 , welches an scharfen Banden bei 140, 406 und 994 cm^{-1} erkennbar ist [77, 214-216]. Zum Vergleich ist in **Abbildung 9 a** (Seite 37) ein Ramanspektrum von kristallinem V_2O_5 dargestellt. Daneben kann als separate Phase ZrV_2O_7 detektiert werden (769 und 977 cm^{-1}). Eine schwach ausgeprägte Schulter um 1020 cm^{-1} im Spektrum dieser Probe wird auf geringe Anteile an isolierten V=O-Spezies zurückgeführt [217].

Neuere Arbeiten haben allerdings ergeben, dass allein die Anwesenheit dieser Bande noch kein Nachweis dafür ist, dass tatsächlich isolierte Vanadiumspezies vorliegen, dazu müssten zusätzliche Untersuchungen, z. B. die UV-VIS-Spektroskopie, vorgenommen werden [225]. Die Ergebnisse der Ramanspektroskopie stimmen mit denen der Pulverdiffraktometrie überein. Zusätzlich zeigen die Raman-Untersuchungen, dass schon bei geringen Vanadiumkonzentrationen (5 mol-%) ZrV_2O_7 als separate Phase gebildet wird und bei höheren Vanadiumgehalten zusätzlich V_2O_5 .

Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS-NMR):

Mithilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie gelingt es, Informationen über die lokale Struktur in Feststoffen, d. h. über die lokale Geometrie, Koordinationszahlen, Liganden und Symmetrie der Umgebung, zu erhalten. Voraussetzung ist, dass die untersuchten Atomkerne ein magnetisches Moment besitzen und dadurch sowohl mit externen als auch mit internen magnetischen Feldern in Wechselwirkung treten können. Die Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld wird als Zeeman-Wechselwirkung bezeichnet. Zu den internen Wechselwirkungen in der Festkörper-NMR-Spektroskopie gehören die chemische Verschiebung, die skalare und dipolare Kopplung und die Quadrupolwechselwirkung [219].

Chemische Verschiebung δ

Die isotrope chemische Verschiebung ist definiert als

$$\delta_{iso} = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6 \quad (I)$$

und wird angegeben in ppm (engl. **p**arts **p**er **m**illion), wobei ν die Resonanzfrequenz des beobachteten Kerns ist und ν_{ref} die Resonanzfrequenz der jeweiligen Eichsubstanz. Daneben kann in Festkörpern eine Anisotropie der chemischen Verschiebung auftreten, da dort die Elektronendichteverteilung nicht mehr isotrop sein muss. Durch das äußere Magnetfeld B_0

werden in der direkten Umgebung des Kerns zusätzlich Kreisströme induziert, die das Magnetfeld am Ort des Kerns entweder abschwächen oder verstärken. Durch diesen Effekt liegt am Ort des Atomkerns ein entsprechend modifiziertes Magnetfeld B_{eff} vor, das im Vergleich zur Zeeman-Wechselwirkung einen veränderten Wert $B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma B_0$ besitzt, wobei σ die Abschirmungskonstante ist. Diese Anisotropie, die einerseits zu einer Linienverbreiterung in der Festkörper-NMR-Spektroskopie führt, gestaltet andererseits Rückschlüsse über die Bindungsverhältnisse am untersuchten Kern.

Quadrupolwechselwirkung

Kerne mit einer Kernspinkquantenzahl $I > \frac{1}{2}$ besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment eQ , da die Ladungsverteilung am Kernort nicht kugelsymmetrisch ist. Dieses Quadrupolmoment tritt mit inhomogenen elektrischen Feldern in Wechselwirkung und ist gewöhnlich stärker als die Anisotropie der chemischen Verschiebung, was wiederum eine starke Beeinflussung der Linienform und –intensität zur Folge hat.

Magic Angle Spinning (MAS)

Die MAS-NMR-Spektroskopie ist eine spezielle Methode der Festkörper-NMR-Spektroskopie, die angewendet wird, um den Effekt der Linienverbreiterung durch die dipolare Wechselwirkung und anisotropen Anteile der chemischen Verschiebung in Festkörpern abzuschwächen. Durch das MAS-Verfahren lassen sich die winkelabhängigen Anteile der Kopplungstensoren eliminieren, dadurch wird eine Verschmälerung der Linien in den Festkörper-NMR-Spektren herbeigeführt. Praktisch wird dies durch Rotation der Probe um eine Achse mit dem magischen Winkel ($\theta = 54,74^\circ$) relativ zum äußeren Magnetfeld realisiert. Dieses Verfahren ist prinzipiell schon seit Ende der 60-er Jahre bekannt [220, 221, 236], jedoch erst die Entwicklung von Probenköpfen mit Rotationsgeschwindigkeiten ≥ 5 kHz ließen das MAS-Verfahren zur Standardmethode werden. In der heutigen Zeit werden Probenköpfe, die Rotationsgeschwindigkeiten bis 35 kHz zulassen, genutzt.

^{51}V -NMR-Spektroskopie

Das ^{51}V -Isotop hat einen Kernspin von $7/2$ und zählt damit zu den Quadrupolkernen. Dadurch ist das entsprechende Resonanzsignal aufgesplittet, wobei die Linienschärfe des Zentralübergangs hauptsächlich durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung bestimmt wird. Die Art und Stärke dieser Anisotropie ist somit ein zuverlässiges Kriterium für die Bestimmung der Vanadiumkoordination [222, 223].

Wenn Vanadiumspezies im Oxidationszustand V in ausreichender Menge vorhanden sind, lassen diese sich mit herkömmlichen MAS-NMR-Methoden untersuchen, wobei die starke Quadrupolwechselwirkung dazu führt, dass die Spektren oftmals schwer auszuwerten sind. Ein weiteres Problem besteht darin, wenn außerdem paramagnetische Vanadiumspezies anwesend sind. Dennoch ist es möglich, Aussagen über die Natur derartiger Spezies durch Modifizierung der Messbedingungen oder durch indirekte Bestimmungen der NMR-Spektren von den entsprechenden Nachbaratomen zu erhalten [224].

Die ^{51}V -MAS-NMR Spektren des mittels Co-Präzipitation hergestellten vanadiumdotierten Zirkoniumdioxids (VZ 15 CP) zeigen relativ breite Signale mit einer Vielzahl von Seitenbändern bzw. einer starken Anisotropie der chemischen Verschiebung (**Abbildung 10**). Diese Signale, welche selbst bei höheren Rotationsfrequenzen nicht wesentlich verschmälert werden konnten, rühren von den ^{51}V -Satellitenübergängen her und weisen auf große Quadrupolkopplungskonstanten (QCC) und eine breite Verteilung der Winkel und Abstände in der Vanadiumkoordination hin [233]. Die Aufnahme der ^{51}V -MAS-NMR-Spektren bei verschiedenen Rotationsfrequenzen enthält zwei scharfe Signale mit den isotropen chemischen Verschiebungen (δ_{iso}) bei -775 und -786 ppm. Diese lassen auf tetraedrisch koordinierte Vanadiumspezies, die relativ symmetrisch von Sauerstoff umgeben sind, schließen, wobei das Signal bei -775 ppm auf eine höhere Abschirmung der Spezies hindeutet [226, 227].

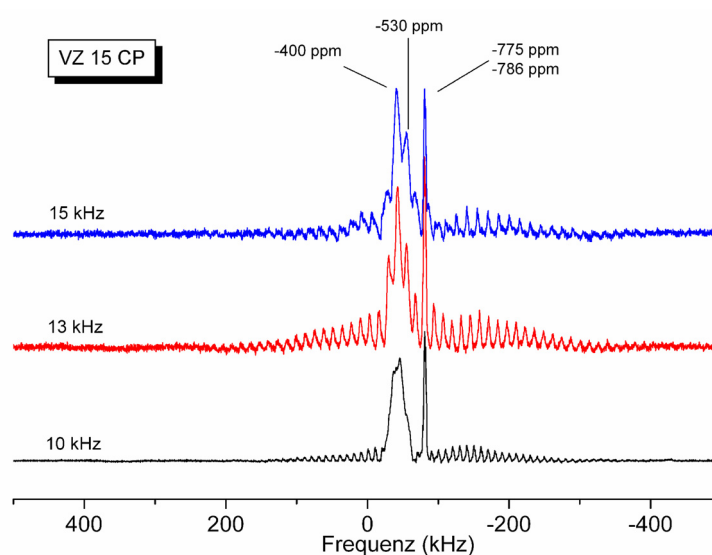


Abbildung 10: ^{51}V -MAS-NMR-Spektren der Probe VZ 15 CP, aufgenommen bei verschiedenen Rotationsfrequenzen

Untersuchungen von Sohn *et al.* an zirkoniumdioxidgeträgertem V_2O_5 - WO_3 ergaben, dass derartige tetraedrisch koordinierte Vanadiumspezies auch in den Bereich um -810 bis -840 ppm verschoben sein können. Die geträgerten Proben zeigten außerdem einen Peak bei -800 ppm, der der tetraedrischen Vanadiumkoordination im ZrV_2O_7 zugeordnet wird [228, 229], d. h. das experimentell ermittelte Signal bei 786 ppm in der untersuchten Probe kann ebenso von gebildetem ZrV_2O_7 herrühren. Zwei weitere, an der Probe VZ 15 CP beobachtete Resonanzübergänge liegen bei -400 und -530 ppm, wobei die exakte Angabe der chemischen Verschiebung aufgrund der Signalbreite schwierig ist. Die Lage der Signale und deren Ausdehnung sprechen dafür, dass es sich hierbei um zusätzlich vorhandene, verzerrt-tetraedrisch koordinierte Vanadiumspezies handelt [230, 231].

In allen, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden konnten weder oktaedrische Vanadiumspezies ($\delta_{iso} = -300$ bis -350 ppm), noch kristallines V_2O_5 ($\delta_{iso} = -612$ bis -615 ppm) detektiert werden [232].

Tieftemperatur-Stickstoffadsorption:

Katalytische Reaktionen finden in der Regel an den Oberflächen der Katalysatoren statt. Deshalb müssen die physikalischen Eigenschaften der Oberflächen von den entsprechenden Festkörpern charakterisiert werden. Durch Messungen der Tieftemperatur-Stickstoffadsorption bei 77 K können derartige Informationen erhalten werden. Die Stickstoffadsorption beruht auf Physisorptionsvorgängen und aus den Adsorptionsisothermen können mittels der BET- bzw. BJH-Methode die spezifischen Oberflächen (S_{BET}) bzw. die Porengrößenverteilung ermittelt werden [234, 235]. Die BET-Gleichung wird üblicherweise in ihrer linearen Form formuliert und für kleine Relativdrücke p/p_0 (0,05-0,3) gilt:

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left(\frac{C-1}{n_m^a C} \right) \frac{p}{p_0} \quad (II)$$

In dieser Gleichung ist n^a die Menge an adsorbiertem Gas bei p/p_0 , n_m^a die Monoschichtkapazität und C die so genannte BET-Konstante. Diese Konstante beinhaltet Informationen über die Höhe der Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungsenergie. Die Adsorptionsisothermen können nur dann mit der BET-Methode ausgewertet werden, wenn sich bei der grafischen Darstellung von Gleichung II für kleine Druckverhältnisse eine Gerade ergibt und die Konstante C in einem Bereich von $20 < C < 200$ liegt.

Die spezifischen Oberflächen (S_{BET}) der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide mittels Co-Präzipitation synthetisiert (**Tabelle 3**) verdeutlichen, dass ein steigender Vanadiumgehalt bis 10 mol-% zunächst zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche von 18 m²/g (VZ 00 CP) auf 27 m²/g (VZ 10 CP) führt, um dann bei höheren Vanadiumgehalten auf den ursprünglichen Wert des reinen Zirkoniumdioxids (17-18 m²/g) abzusinken. Dieser Effekt tritt ebenso bei den durch Sol-Gel-Methode präparierten Phasen auf, wobei die Werte mit 34 m²/g (VZ 00 SG) bzw. 66 m²/g (VZ 15 SG) ungefähr doppelt so hoch sind.

Die anfängliche Erhöhung der spezifischen Oberfläche bei kleinen Vanadiumgehalten wird auf die Phasenänderung des Zirkoniumdioxids von der überwiegend monoklinen (reines ZrO₂) zur tetragonalen Phase zurückgeführt [213, 237]. Hohe Vanadiumkonzentrationen dagegen begünstigen die Bildung von kristallinem Zirkoniumvanadat, welches selbst eine sehr geringe spezifische Oberfläche ($S_{\text{BET}} < 1 \text{ m}^2/\text{g}$) hat und damit auch die Oberflächen der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide beeinflusst [238].

Tabelle 3: Oberflächeneigenschaften vanadiumdotierter Zirkoniumdioxide

Probe	$S_{\text{BET}}^{*)}$ m ² /g	d_p Å	V_p cm ³ /g	C-Wert
VZ 00 CP	17,7	322,6	0,14	42
VZ 05 CP	27,8	221,0	0,15	56
VZ 10 CP	27,3	139,7	0,09	71
VZ 15 CP	16,8	137,6	0,06	126
VZ 20 CP	11,0	247,1	0,07	324
VZ 25 CP	14,4	171,5	0,06	263
VZ 00 SG	34,2	130,7	0,11	197
VZ 05 SG	44,0	111,7	0,12	108
VZ 10 SG	50,4	98,3	0,12	115
VZ 15 SG	65,9	75,3	0,12	104
VZ 20 SG	43,8	119,1	0,13	129
VZ 25 SG	16,3	238,1	0,10	267

^{*)} berechnet für Relativdrücke im Bereich von 0,06-0,21

In **Abbildung 11** sind die Adsorptionsisothermen und die Porengrößenverteilungen der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide in Abhängigkeit vom Vanadiumgehalt und der Synthesemethode dargestellt. Reines, mittels Co-Präzipitation synthetisiertes Zirkoniumdioxid zeigt eine Adsorptionsisotherme des Typs II der IUPAC-Klassifizierung mit einer Hysterese im Bereich p/p_0 von 0,65-0,99 (**Abbildung 11 B**), die einer in den Poren stattfindenden Kapillarkondensation zugeordnet wird [239]. Die Hystereseform und das Fehlen eines charakteristischen Plateaus deuten auf das Vorhandensein von Makroporen hin. Dies bestätigt sich bei der Betrachtung der Porengrößenverteilung (**Abbildung 11 A**). Der Maximalwert der häufigsten Porendurchmesser liegt im Bereich um 400 Å, das bedeutet, dass in diesem Fall offenbar sowohl Mesoporen als auch Makroporen vorhanden sind. Durch die Vanadiumdotierung verändert sich die Porenstruktur, die Hysterese verschiebt sich zu kleineren Relativdrücken ($p/p_0 = 0,40-0,99$), wird etwas ausgeprägter und die Adsorptionsisotherme lässt sich mit dem Typ IV beschreiben. Aufgrund der Hystereseform können die Poren in der Probe VA 25 CP als zylinderförmig angenommen werden.

Die Vanadiumdotierung führt zu einer Verkleinerung der Poren: Die häufigsten Porendurchmesser liegen nur noch zwischen 300 und 200 Å, was für mesoporöse Poren spricht. Bei den mit der Sol-Gel-Methode präparierten Proben haben die Isothermen alle einen ähnlichen Verlauf und können dem Hysteresetyp IV in einem Bereich p/p_0 von 0,50 bzw. 0,40-0,99 zugeordnet werden (**Abbildung 11 D**). Die mesoporösen Poren sind in allen Fällen zylinderförmig, und die ausgeprägten Plateaus lassen auf eine geschlossene Porenstruktur schließen. Auffallend ist der Kurvenverlauf für die Hysterese bei der Probe VZ 10 SG: Die beiden Wendepunkte in den Isothermen lassen darauf schließen, dass entweder die Poren

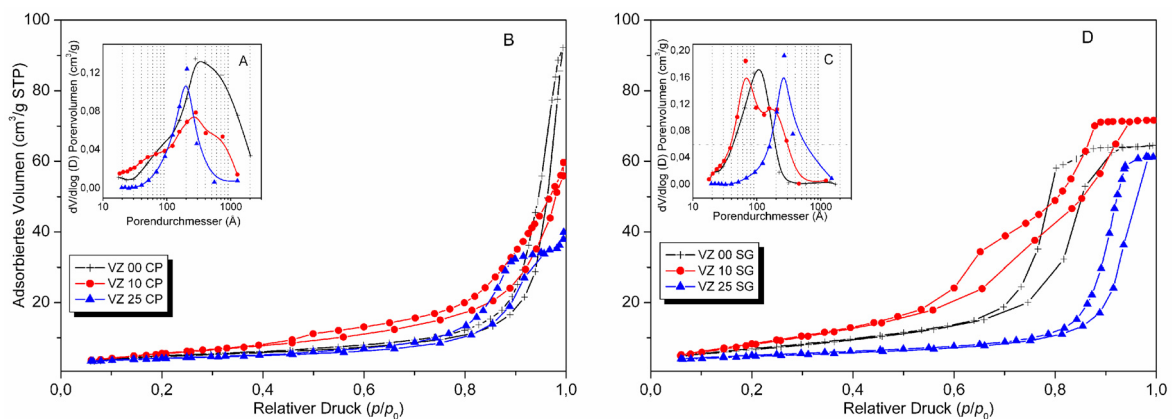


Abbildung 11: Porengrößenverteilung (A, C) und Adsorptions-/Desorptionsisothermen (B, D) vanadiumdotierter Zirkoniumdioxide mittels Co-Präzipitation (A, B) und mittels Sol-Gel-Methode (C, D) präpariert

zwei unterschiedliche Durchmesser - ähnlich wie die so genannten Tintenfassporen – besitzen, oder zwei Arten von Poren mit unterschiedlichen Durchmessern vorhanden sind [240]. Dieser Effekt zeigt sich auch in der Porengrößenverteilung (**Abbildung 11 C**, Seite 43), der Feststoff VZ 10 SG besitzt zwei Maxima der häufigsten Porendurchmesser, eins bei 70 Å und ein weiteres bei 180 Å.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass unabhängig von der in dieser Arbeit angewendeten Synthesemethode, Co-Präzipitation und Sol-Gel-Methode, im Wesentlichen Festkörper mit ähnlichen Porenstrukturen und –größen entstanden sind, wobei die Größe der spezifischen Oberflächen bei den durch Sol-Gel-Methode präparierten vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide ungefähr doppelt so hoch ist. Zwei Ausnahmen bilden die Proben VZ 00 CP und VZ 10 SG. Die erste Probe enthält nicht nur Mesoporen, sondern zusätzlich höhere Anteile von Makroporen. Die zweite Probe besteht entweder aus zwei verschiedenen Arten von Poren mit unterschiedlichen Durchmessern, oder die Poren selbst besitzen zwei unterschiedliche Durchmesser.

Ein Wechsel des Lösungsmittels und ein längerer Alterungsprozess haben zur Folge, dass sich die spezifischen Oberflächen der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide bedeutend erhöhen, ab einer Alterungszeit von 48 h mit 288 m²/g sogar verzehnfachen (**Tabelle 4**). In gleicher Weise verschiebt sich die Hysterese zu höheren Relativdrücken ($p/p_0 = 0,70-0,99$) und es wird wesentlich mehr Stickstoff adsorbiert als unter Standardsynthesebedingungen (**Abbildung 12 B**, Seite 45).

Tabelle 4: Oberflächeneigenschaften vanadiumdotierter Zirkoniumdioxide nach Variation des Lösungsmittels, bzw. Alterung

Probe	$S_{\text{BET}}^{*)}$ m ² /g	d_p Å	V_p cm ³ /g	C-Wert
VZ 10 BuOH	119,0	256,6	0,76	142
VZ 10 12h	105,4	217,0	0,57	164
VZ 10 24h	109,3	236,6	0,65	221
VZ 10 48h	287,6	102,2	0,73	91
VZ 10 96h	304,3	158,5	1,21	96

^{*)} berechnet für Relativdrücke im Bereich von 0,06-0,21

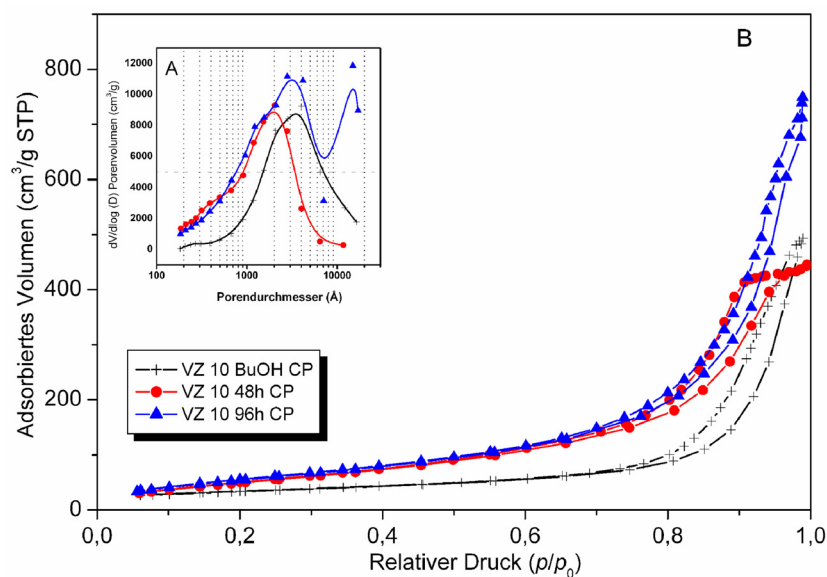


Abbildung 12: Porengrößenverteilung (A) und Adsorptions-/Desorptionsisothermen (B) vanadiumdotierter Zirkoniumdioxide mittels Co-Präzipitation unter Lösungsmittelaustausch und unterschiedlicher Alterung präpariert

Diese Effekte und die sehr hohen Porendurchmesser mit Maximalwerten zwischen 2000 und 4000 Å zeigen deutlich, dass es sich hierbei um makroporöse Porenstrukturen handelt (**Abbildung 12 A**). Ähnliche hohe Adsorptionsvolumina und Hystereseformen der Isothermen beobachteten Su *et al.* bei binären Metalloxiden wie Aluminiumoxid-Zirkoniumdioxid, wobei die Makroporosität in diesen Verbindungen durch die Modifizierung von Zirkoniumdioxid mit Aluminiumoxid hervorgerufen wurde [241-243].

Vergleich zwischen Co-Präzipitation und Sol-Gel-Methode bei vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden

Ein Vergleich zwischen den beiden angewendeten Synthesemethoden verdeutlicht, dass die präparierten Feststoffe bezüglich ihrer strukturellen und Oberflächeneigenschaften sehr ähnlich sind. Offenbar ist es für die Eigenschaften vanadiumdotierter Metalloxide weitgehend unerheblich, ob sie als Hydrogele oder Alkogegele präpariert werden. Zwar überwiegt beim reinen Zirkoniumdioxid, nach der Co-Präzipitation synthetisiert, die monokline Struktur und nach der Sol-Gel-Methode bilden sich monokline und tetragonale Mischphasen. Dennoch führt die Vanadiumdotierung in beiden Fällen zur Stabilisierung der tetragonalen Struktur und ab ca. 20 mol-% Vanadiumanteil wird ZrV_2O_7 als separate Phase

bestimmt. Die beobachtete Phasenumwandlung von monoklin nach tetragonal ist ein Indiz dafür, dass Vanadium zumindest teilweise in das ZrO_2 -Gitter eingebaut worden ist. Die Substitution von Zirkonium durch Vanadium lässt sich jedoch wegen der Mischphasenbildung nicht anhand der Gitterkonstanten nachweisen. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde selbst bei hohen Vanadiumgehalten kein V_2O_5 gefunden. Ebenso zeigt die Ramanspektroskopie keinen auf die unterschiedlichen Synthesemethoden zurückzuführenden wesentlichen Unterschied auf. Da mithilfe der Ramanspektroskopie auch Verunreinigungen in geringer Konzentration detektiert werden, konnte bereits bei Vanadiumgehalten ab 5 mol-% ZrV_2O_7 und ab 20 mol-% kristallines V_2O_5 nachgewiesen werden.

Mittels ^{51}V -MAS-NMR-Spektroskopie wurden vier verschiedene, tetraedrisch koordinierte Vanadium(V)-Spezies identifiziert, von denen zwei relativ symmetrisch von Sauerstoff umgeben sind, die anderen liegen in einer mehr oder weniger stark verzerrten Symmetrie vor. Eines der vier Signale konnte Zirkoniumvanadat zugeordnet werden, welches aus eckenverknüpften ZrO_6 -Oktaedern und VO_4 -Tetraedern besteht [271]. Die Existenz der anderen drei Vanadiumspezies kann auf den Einbau von Vanadium in das Zirkonumdioxidgitter zurückgeführt werden. Möglich ist beispielsweise eine tetraedrische Koordination von Vanadium(V), die aufgrund des relativ kleinen Ionenradius (49,5 pm) gegenüber dem von Zirkonium (73 pm) zu einer mehr oder weniger starken Verzerrung führt. Ob eines der Signale durch amorphes V_2O_5 verursacht wird, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Ein Vergleich der Oberflächeneigenschaften zeigt, dass in der Regel mesoporöse zylinderförmige Poren vorliegen, wobei die spezifischen Oberflächenwerte für die, mit der Sol-Gel-Methode synthetisierten, vanadiumdotierten Zirkonumdioxide etwas höher sind.

Ein größerer Einfluss auf die Eigenschaften der Festkörper wird durch die Abwandlung der Standardsynthese Co-Präzipitation durch einen Lösungsmittelwechsel und durch Alterung der Präzipitate am Rückfluss erzielt. So führen diese Maßnahmen zu einer deutlichen Erhöhung der spezifischen Oberflächen und die Poren sind nicht mehr mesoporös, sondern makroporös. Sehr lange Alterungszeiten (ab 48 h) begünstigen die Ausbildung röntgenamorpher Festkörper, wobei mittels Ramanspektroskopie ebenfalls Anteile von ZrV_2O_7 nachweisbar sind.

Aufgrund der Tatsache, dass die Art der Synthesemethode einen eher geringen Einfluss auf die Eigenschaften der Katalysatoren hat, wurden die nachfolgenden Verbindungen jeweils nur mit einer der beiden oben diskutierten Methoden präpariert.

3.1.3 Vanadiumdotiertes Siliciumdioxid – Co-Präzipitation

Siliciumdioxid spielt als Trägermaterial in der Präparation vanadiumhaltiger Katalysatoren eine sehr große Rolle, da einerseits poröse Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen erhalten werden können und andererseits die chemischen Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial und Vanadiumkomponente sehr gering sind. Dadurch werden dort im Gegensatz zu den Zirkoniumdioxiden keine entsprechenden Siliciumvanadate gebildet. Aus diesem Grund soll getestet werden, ob sich Siliciumdioxide auch als Wirtsgitter für eine Dotierung mit Vanadium eignen, wobei aus sterischer Sicht ein Einbau von Vanadium in das Siliciumdioxidgitter kaum zu erwarten ist. Der theoretische Ionenradius von tetraedrisch koordiniertem Silicium(IV) ist mit 40 pm deutlich kleiner als der von Vanadium(V) mit 49,5 pm [262]. Allerdings könnte durch optimale Verteilung katalytisch aktiver VO_x -Spezies im Volumen des hoch porösen Siliciumdioxids mit hoher spezifischer Oberfläche fein dispergiertes VO_x mit ebenfalls hoher katalytischer Selektivität erzielt werden.

Allgemeine Synthesevorschrift

Zur Herstellung vanadiumdotierter Siliciumdioxide werden Ammoniumvanadat und Tetraethoxysilan (TEOS) in einem Lösungsmittelgemisch Wasser/*tert.* Butanol umgesetzt (siehe auch Kapitel 7.2, Seite 136). Wie in **Abbildung 13** schematisch dargestellt, wurde daraus mittels Co-Präzipitation der Precursor erzeugt und analog zu den vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden durch Gefriertrocknung und abschließender Calcinierung Proben mit einem Vanadiumgehalt von 0 bis 25 mol-% erhalten.

Probenbezeichnung: **VS 00 CP** bis **VS 25 CP** (VS bedeutet vanadiumdotiertes Siliciumdioxid, **00** bis **25** gibt den prozentualen Stoffmengenanteil von Vanadium an und **CP** bedeutet Co-Präzipitation)

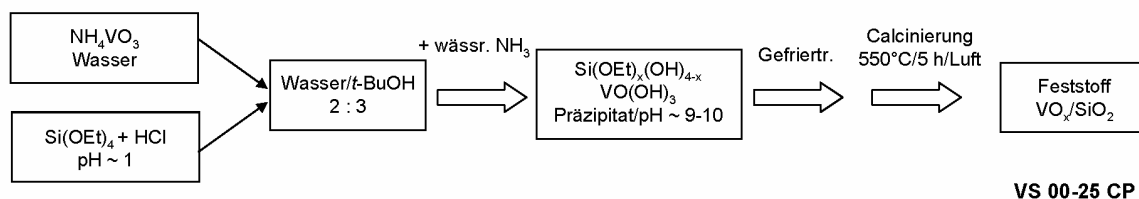


Abbildung 13: Syntheseschritte zur Darstellung vanadiumdotierter Siliciumdioxidphasen mittels Co-Präzipitation

Eigenschaften der vanadiumdotierten Siliciumdioxide – Standardcharakterisierung

Auch die vanadiumdotierten Siliciumdioxide wurden generell nasschemisch, mittels XRD sowie Raman- und NMR-spektroskopisch analysiert.

Elementaranalyse und ICP-OES:

Die Kohlenstoffgehalte sind mit $\sim 0,1$ % sehr niedrig (**Tabelle 5**), d. h. auch bei der Präparation der vanadiumdotierten Siliciumdioxide sind die gewählten Calcinationsbedingungen ausreichend, das gesamte kohlenstoffhaltige Material des Siliciumprecursors ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) umzusetzen. Wie die experimentell bestimmten Vanadiumgehalte verdeutlichen, ist es zumindest bis zu einem Stoffmengenanteil von 25 mol-% möglich, mittels Co-Präzipitation ein gemischtes Vanadium-Siliciumdioxid zu erzeugen. Es stellt sich hier allerdings die Frage, ob Vanadium auch in das SiO_2 -Gitter eingebaut wurde.

Tabelle 5: Zusammensetzung, Volumen- und Oberflächeneigenschaften vanadiumdotierter Siliciumdioxide

Probe	C-Gehalt %	V-Gehalt mol-%	XRD	Raman
VS 00 CP	0,15	0	a	
VS 05 CP	0,11	7,1	a/ V_2O_5	V_2O_5 , Polyvanadate
VS 15 CP	0,08	19,1	a/ V_2O_5	
VS 25 CP	0,13	24,4	a/ V_2O_5	

a: amorphe Phasen

Röntgenpulverdiffraktometrie:

Im Gegensatz zu den Zirkoniumdioxidsystemen ist reines Siliciumdioxid, nach der Co-Präzipitationsmethode synthetisiert, röntgenamorph. Auch ein geringer Vanadiumgehalt (5 mol-%) führt nicht zur Kristallisation (**Abbildung 14 a**, Seite 49). Erst ab 15 mol-% sind deutliche Reflexe im Pulverdiffraktogramm erkennbar, diese stammen allerdings nicht vom Volumenmaterial, sondern sind kristallinem V_2O_5 zuzuordnen (**Abbildung 14 b und c**).

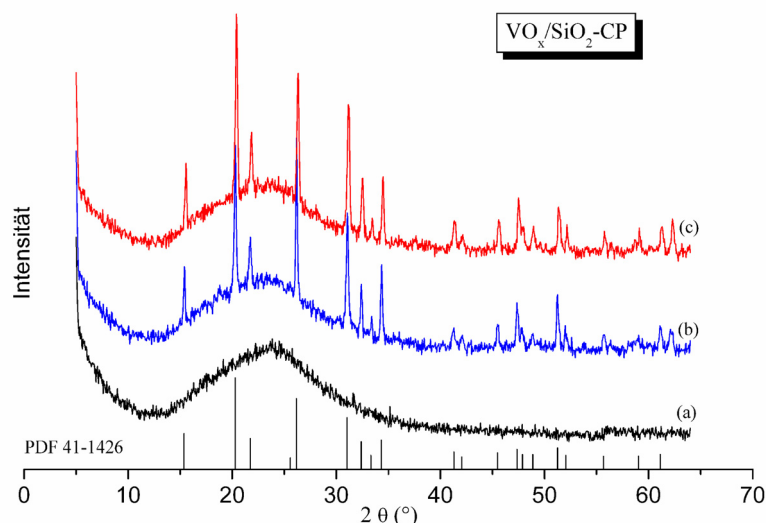


Abbildung 14: Röntgenpulverdiffraktogramme der vanadiumdotierten Siliciumdioxide, mittels Co-Präzipitation synthetisiert: (a) VS 05 CP, (b) VS 15 CP und (c) VS 25 CP

Ähnliche Beobachtungen machten Santacesaria *et al.* und Vohs *et al.* [244, 245], die siliciumgeträgerte Vanadiumoxide synthetisierten und entsprechend charakterisierten. Hohe Vanadiumdispersionen auf siliciumhaltigen Trägern bzw. in siliciumhaltigen Wirtsgittern lassen sich unter wässrigen Bedingungen und bei Calciniertemperaturen $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ offensichtlich nur bei sehr geringen Vanadiumgehalten realisieren [7, 34, 115, 246].

Ramanspektroskopie:

Die Probe VS 05 CP erscheint unter dem Mikroskop sehr inhomogen, sie besteht aus unregelmäßig geformten hellen Partikeln mit einzelnen unscharf begrenzten gelblichen Partien. Die gelblichen Bereiche der Probe liefern Spektren von V_2O_5 , das jedoch eher amorphen Charakter hat (**Abbildung 15 b**, Seite 50). Eine gute Kristallinität von V_2O_5 ist in Ramanspektren insbesondere an der deutlichen Aufspaltung der Bandenpaare 282/301 und 478/523 cm^{-1} sowie an der geringen Linienbreite der Banden bei 142 und 993 cm^{-1} zu erkennen (**Abbildung 15 a**, Seite 50) [218, 247].

Die transparenten Partikel liefern Spektren mit sehr breiten Banden, was allgemein auf eine amorphe oder nanokristalline Beschaffenheit des Materials hindeutet. Die Bandenlage weist auf Anwesenheit von V_4O_9 (155, 266, 312, 430, 512, 700, 983 und 1017 cm^{-1}) und Polyvanadaten (795 cm^{-1}) hin [248, 249].

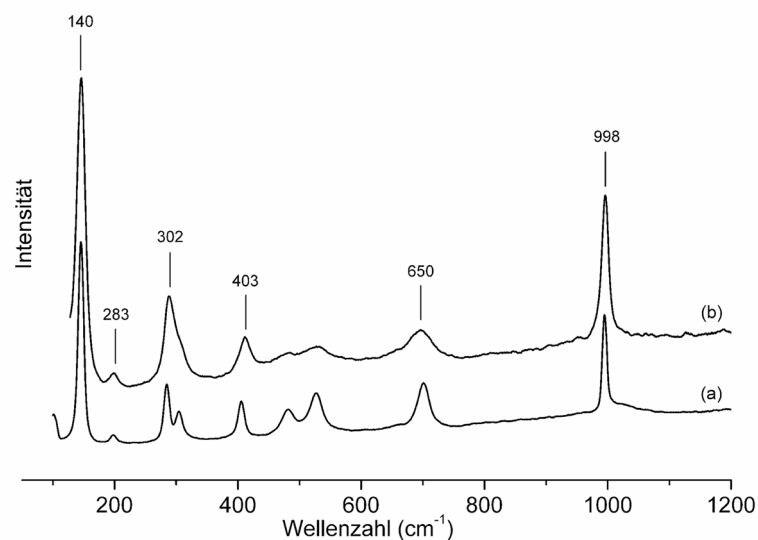


Abbildung 15: Ramanspektren von (a) V₂O₅ und (b) VS 05 CP

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Okuhara *et al.*, die vanadiumhaltige Siliciumdioxide mittels Imprägnierung präparierten [7]. Oberhalb einer Vanadiumkonzentration von nur 5 % detektierten sie bereits V₂O₅-Kristallite auf der Oberfläche des Trägers. Dagegen beobachteten Baiker *et al.* bei der Präparation von vanadiumdotierten Siliciumdioxiden mittels Hochtemperatur- und Tieftemperatur-Aerogelsynthesen ein Auftreten von kristallinem V₂O₅ erst ab 20 %. Bei geringeren Vanadiumgehalten wurden in diesen Verbindungen tetraedrisch koordinierte monomere und oligomere Vanadiumoxidspezies bzw. Ketten, bestehend aus Polyvanadaten, detektiert [246].

Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS-NMR):

Die ⁵¹V-MAS-NMR-spektroskopischen Ergebnisse bestätigen die Resultate aus den Pulverdiffraktogrammen und Ramanspektren, indem bei den vanadiumhaltigen Siliciumoxiden eindeutig V₂O₅ als Nebenphase identifiziert wird. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung der Probe VS 15 CP und die Ausdehnung der Satteliten sind identisch mit Aufnahmen von kristallinem V₂O₅ (**Abbildung 16**, Seite 51). Ebenso ist der Wert der isotropen chemischen Verschiebung mit $\delta_{\text{iso}} = -614$ ppm identisch mit dem Wert für V₂O₅ [232, 250]. Die experimentellen Spektren lieferten keinerlei Hinweise für die Anwesenheit anderer Vanadium(V)-Spezies.

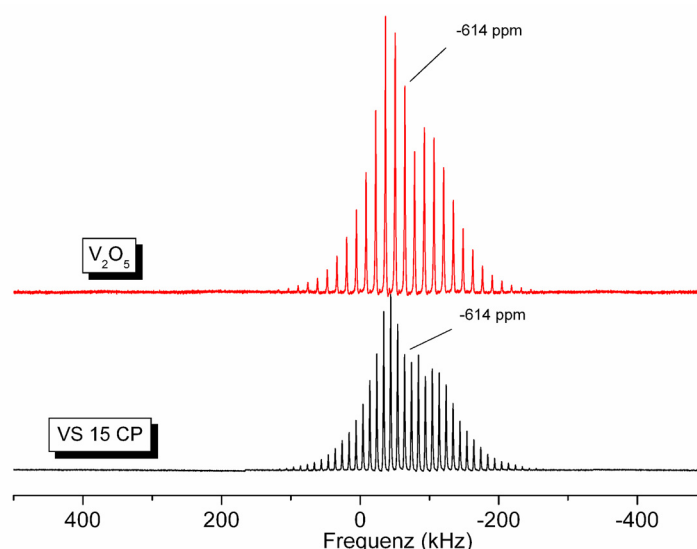


Abbildung 16: ^{51}V MAS-NMR-Spektren der Probe VS 15 CP und V_2O_5

Tieftemperatur-Stickstoffadsorption:

Die spezifische Oberfläche des reinen Siliciumdioxids liegt mit $595 \text{ m}^2/\text{g}$ (**Tabelle 6**) in einem Bereich, der für derartige Materialien und die hier angewendete Synthesemethode nicht ungewöhnlich ist. Die Erzeugung möglichst hoher Oberflächen von Katalysatoren ist ein wichtiger Aspekt in der Katalyse, da dort im Allgemeinen den Reaktanten eine größere Anzahl aktiver Zentren zur Verfügung steht. Die Vanadiumdotierung führt allerdings schon bei geringen Konzentrationen zu einer Schrumpfung der spezifischen Oberflächen auf Werte um $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Dieser Wert ist allerdings nur als Richtwert zu betrachten, da bei derartigen Festkörpern das BET-Modell nicht die günstigste Methode zur Berechnung der spezifischen Oberflächen ist (siehe Erklärung zur Adsorptionsisotherme **Abbildung 17 D**, Seite 52).

Tabelle 6: Oberflächeneigenschaften vanadiumdotierter Siliciumdioxide

Probe	$S_{\text{BET}}^{*)}$ m^2/g	d_p \AA	V_p cm^3/g	C-Wert
VS 00 CP	594,7	77,9	0,81	75
VS 05 CP	26,5	91,3	0,09	-484
VS 15 CP	26,1	134,7	0,09	-731
VS 25 CP	16,5	178,0	0,07	-110

^{*)} berechnet für Relativdrücke im Bereich von 0,06-0,21

Dies zeigen auch die negativen Werte des Koeffizienten C an, der ein Maß für die Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkungen ist (**Tabelle 6**, Seite 51). Er ist definiert als:

$$C = \exp\left(\frac{\Delta_V U - \Delta_A U}{RT}\right) \quad (\text{III})$$

wobei $\Delta_V U$ der molaren Verdampfungsenergie des adsorbierten Moleküls ($N_2 = 720,9 \text{ J/mol}$) und $\Delta_A U$ der molaren Adsorptionsenergie bei der entsprechenden Messtemperatur entsprechen. Da dieser Wert von C rein mathematisch niemals negativ sein kann (der Wertebereich einer Exponentialfunktion ist immer positiv), spricht das dafür, dass auf der Festkörperoberfläche ungünstige Bedingungen herrschen, die verhindern, dass es zu einer ausreichenden Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkung kommt.

Der Effekt der Oberflächenschrumpfung steht in Übereinstimmung mit den Röntgen- und spektroskopischen Daten und rührt offenbar daher, dass die Vanadiumkomponente nicht in das Siliciumgitter eingebaut werden konnte, sondern dass in allen Fällen kristallines V_2O_5 auf der Oberfläche der Feststoffe vorliegt, welches die vorher vorhandenen Poren des Siliciumdioxids blockiert. Somit wird die spezifische Oberfläche dieser Feststoffe hauptsächlich durch die Vanadiumkomponente bestimmt. Dieses Verhalten wurde auch von Zhao *et al.* [251] beobachtet. Sie imprägnierten Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche von $388 \text{ m}^2/\text{g}$ mit Vanadium. Bei sehr geringen Vanadiumkonzentrationen (0,1-5,0 %) änderten sich die Oberflächenwerte eher geringfügig, ab 10 % kam es allerdings zu einem rapiden Abfall auf nur noch $47 \text{ m}^2/\text{g}$. Undotiertes Siliciumdioxid (**Abbildung 17 B**) zeigt eine Adsorptionsisotherme des Typs IV der IUPAC-Klassifikation mit einer Hysterese im

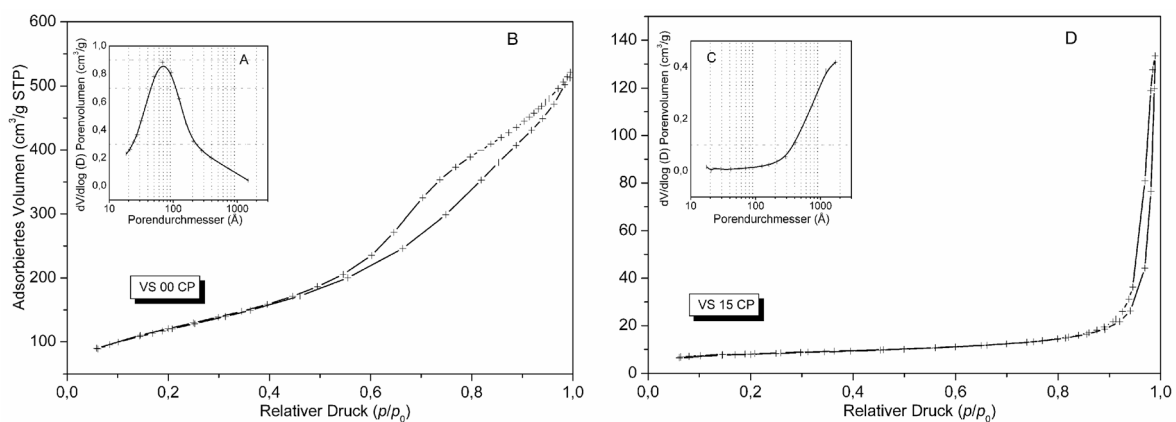


Abbildung 17: Porengrößenverteilung (A, C) und Adsorptions-/Desorptionsisothermen (B, D) von reinem Siliciumdioxid (A, B) und der Probe VS 15 CP (C, D)

Bereich p/p_0 von 0,45-0,99, was auf die Anwesenheit mesoporöser Partikel schließen lässt. Die Hystereseform deutet auf kugelförmige Poren hin, oder auf Hohlräume zwischen dichtgepackten, kugelförmigen Partikeln [240]. Die Mesoporosität dieses Festkörpers wird durch den häufigsten, maximalen Porendurchmesser von 80 Å bestätigt (**Abbildung 17 A**, Seite 52) [246, 252].

Eine Erhöhung der Vanadiumkonzentration führt zu einer völligen Veränderung der Porenstruktur (**Abbildung 17 D**, Seite 52). So wird einerseits wesentlich weniger N_2 adsorbiert als im Falle des undotierten Siliciumdioxids. Andererseits deutet die Hystereseform auf eine veränderte Porenstruktur hin. Der lineare und fast parallele Verlauf bis zu einem Relativdruck von ca. 0,85 spricht eher für eine Isotherme des Typs I, welche charakteristisch ist für Mikroporen. Die leichte Hysterese ab p/p_0 von 0,85-0,98 kann bedeuten, dass neben den Mikroporen zusätzlich Makroporen vorhanden sind, dies wird auch in der grafischen Darstellung der Porengrößenverteilung (**Abbildung 17 C**, Seite 52) angezeigt [242].

An dieser Stelle ist anzumerken, dass das BET-Modell zur Berechnung der spezifischen Oberflächen von porösen Festkörpern nur bei Isothermen des Typs II und IV ohne Einschränkungen anwendbar ist. Die Isotherme des Typs I ist, wie oben beschrieben charakteristisch für Mikroporen. In mikroporösen Feststoffen liegt die Porengröße in einer ähnlichen Größenordnung wie die Größe der adsorbierten Moleküle (im Falle von Stickstoff als Adsorbens). In diesen engen Poren ist es nicht möglich, eine Mehrschichtenadsorption, welche eine Voraussetzung für das BET-Modell ist, zu gewährleisten, ohne die Porenwände zu verändern. Diese Limitierung in der Anzahl der adsorbierten Schichten beeinflusst den Wert n_m^a in der BET-Gleichung (Gleichung II, Seite 41) und somit auch die Werte der spezifischen Oberflächen. Dennoch kann zumindest eine Abschätzung der Oberflächenwerte vorgenommen werden [240].

Strukturelle- und Oberflächeneigenschaften vanadiumdotierter Siliciumdioxide

Für die Betrachtung der Eigenschaften der vanadiumdotierten Siliciumdioxide lässt sich zusammenfassen, dass es durch Anwendung der Synthesemethode Co-Präzipitation nicht gelungen ist, über eine Volumendotierung Vanadium in das Wirtsgitter einzubauen. Die Pulverdaten und spektroskopischen Aufnahmen zeigen eindeutig, dass selbst bei geringen Vanadiumkonzentrationen (5 mol-%) die Vanadiumkomponente als kristallines V_2O_5

vorliegt. Diese kristallinen V_2O_5 -Anteile, die sich weitestgehend auf der Oberfläche des Siliciumdioxids befinden, sind auch die Ursache für die extreme Schrumpfung der spezifischen Oberfläche des Wirtsmaterials, denn dieser Wert wird im Wesentlichen durch V_2O_5 ($S_{BET} = 5,8 \text{ m}^2/\text{g}$) bestimmt. Offensichtlich ist die Differenz der Ionenradien zwischen Vanadium(V) und Silicium (IV) tatsächlich zu groß [262], um eine Volumendotierung zu ermöglichen. Dennoch ist aus dieser Versuchsreihe erkennbar, welche signifikanten Veränderungen sich durch die Bildung von kristallinem V_2O_5 ergeben, das insbesondere die Oberflächeneigenschaften des oxidischen Stoffgemischs maßgeblich mitbestimmt.

3.1.4 Vanadiumdotiertes Aluminiumoxid – Sol-Gel-Methode

Aluminiumoxid ist ein Material, das schon seit langer Zeit - auch ohne zusätzliche Aktivkomponente - in der heterogenen Katalyse eine sehr große Rolle spielt [253]. Die Festkörperchemie von Aluminiumoxid ist sehr komplex, da sich unter verschiedenen Bedingungen eine Vielzahl von metastabilen Phasen ausbilden kann [254]. Unter günstigen Synthese- und Calcinierungsbedingungen können Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen hergestellt werden [255]. Daraus ergibt sich die Bedeutung für den Einsatz in der Katalyse, entweder als reines Al_2O_3 oder als Trägermaterial für andere katalytisch aktive Phasen. So wurde Aluminiumoxid in der Vergangenheit mit einer Reihe von aktiven Metalloxiden (VO_x , CrO_x , MnO_x , usw.) imprägniert, wobei in Bezug auf die ODH von Propan die höchste Selektivität zum gewünschten Produkt Propen an V-Al-O-Spezies erzielt wurde [256].

Im Gegensatz zur Dotierung von Aluminiumoxid mit Kupfer, Nickel, Erbium und Ytterbium [257-261] sind vanadiumdotierte Aluminiumoxide als katalytisch aktive Phasen bisher nicht bekannt. Deshalb soll im Folgenden untersucht werden, ob sich Aluminiumoxid als Wirtsgitter zur Dotierung mit Vanadiumoxid eignet. Im Gegensatz zu Silicium sollte der Ionenradius von Aluminium - sowohl tetraedrisch (53 pm) als auch oktaedrisch (67,5 pm) [262] koordiniert - ausreichen, einen Einbau ins Gitter zu ermöglichen. Außerdem müsste auch hier, wie im Falle der Siliciumdioxide, aufgrund der eher sauren Eigenschaften des Aluminiumoxids die Vanadatbildung unterdrückt werden. Als Synthesemethoden bieten sich beide der eingangs beschriebenen Techniken an. Da sich bei den vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden zeigte, dass durch Anwendung der Sol-Gel-Methode Materialien mit

höheren spezifischen Oberflächen hergestellt werden können (siehe Kapitel 3.1.2, Seite 32) wird diese Technik - auch der Vergleichbarkeit der Proben untereinander – ebenfalls zur Darstellung vanadiumdotierter Aluminiumoxide genutzt [263].

Allgemeine Synthesevorschrift

Zur Darstellung der vanadiumdotierten Aluminiumoxide werden Aluminiumtriisopropoxid und Vanadiumoxidtriisopropoxid als Ausgangsstoffe eingesetzt (**Abbildung 18**).

Nach Einleitung der Hydrolyse, entsteht ein klares $\text{AlO}(\text{OH})$ -Sol, das nach Alterung und Entfernen des Lösungsmittels nur bis zu einer Endtemperatur von $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ calciniert wurde, um möglichst röntgenamorphe Phasen mit hohen spezifischen Oberflächen zu erhalten. Die detaillierten Syntheseparameter sind im Kapitel 7.3 auf Seite 137 erläutert.

Probenbezeichnung: **VAIO 00 SG** bis **VAIO 40 SG** (**VAIO** bedeutet vanadiumdotiertes Aluminiumoxid, **00** bis **40** gibt den prozentualen Stoffmengenanteil von Vanadium an und **SG** bedeutet Sol-Gel-Methode)

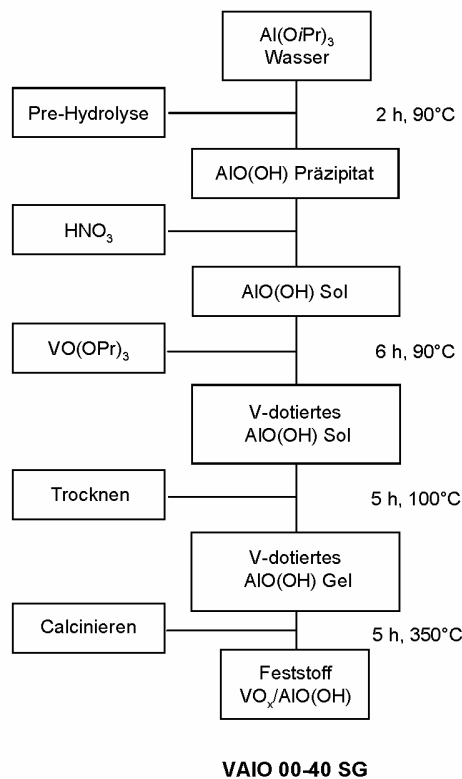


Abbildung 18: Syntheseschritte zur Darstellung vanadiumdotierter Aluminiumoxidphasen mittels Sol-Gel-Methode

Eigenschaften der vanadiumdotierten Aluminiumoxide – Standardcharakterisierung

Eine Reihe von vanadiumdotierten Aluminiumoxiden mit Vanadiumgehalten von 0 bis 40 mol-% wurde hergestellt und umfassend mit den üblichen Standardmethoden analysiert. Mit 40 mol-% Vanadium wurde bewusst ein sehr hoher Vanadiumgehalt eingestellt, um zu untersuchen, ob sich unter diesen Umständen eine Vanadatbildung initiieren lässt und inwieweit die Eigenschaften dann von denen der anderen Proben abweichen (siehe **Tabelle 7**).

Tabelle 7: Zusammensetzung, Volumen- und Oberflächeneigenschaften vanadiumdotierter Aluminiumoxide

Probe	C-Gehalt %	V-Gehalt mol-%	XRD	Raman
VAIO 00 SG	0,05	0	AlO(OH)	
VAIO 10 SG	0,09	9,3	a/AlO(OH)	Polyvanadate Monovanadat
VAIO 20 SG	0,08	21,5	a/AlO(OH)	Polyvanadate Monovanadat
VAIO 40 SG	0,12	38,7	a	

a: amorphe Phasen

Elementaranalyse und ICP-OES:

Die Kohlenstoffgehalte sind mit ~ 0,1 % sehr gering, selbst unter den hier angewendeten „milden“ Calcinierungsbedingungen konnten annähernd kohlenstofffreie Phasen erhalten werden. Die Vanadiumgehalte schwanken, wie bei allen anderen bisher diskutierten Proben, um den theoretischen Wert.

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD):

Die Auswertung der Röntgenpulverdaten (**Abbildung 19**, Seite 57) zeigt, dass undotiertes Aluminiumoxid nach der Calcinierung bei 350 °C in einer AlO(OH)-Modifikation (PDF 83-2384) vorliegt, allerdings mit erheblichen amorphen Anteilen.

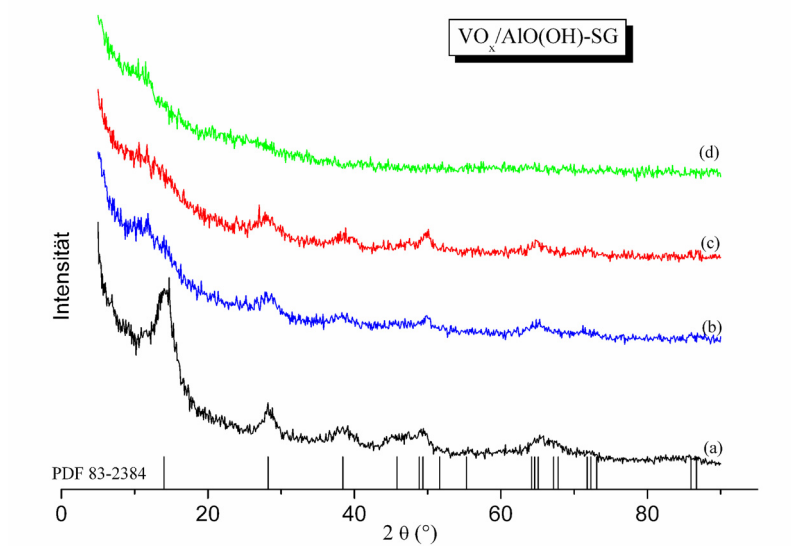


Abbildung 19: Röntgenpulverdiffraktogramme der vanadiumdotierten Aluminiumoxide, mittels Sol-Gel-Methode synthetisiert: (a) VAIO 00 SG, (b) VAIO 10 SG, (c) VAIO 20 SG und (d) VAIO 40 SG

Mit steigender Vanadiumkonzentration erhöhen sich diese amorphen Anteile und bei 40 mol-% ist die Probe vollständig röntgenamorph. Der Einfachheit halber werden diese Phasen weiterhin als Aluminiumoxidphasen bezeichnet, obwohl sie genau genommen in einer Böhmit-Struktur vorliegen. In keiner der untersuchten Proben sind mittels Röntgenpulverdiffraktometrie kristalline Vanadiumverbindungen nachweisbar, erstaunlicherweise nicht einmal bei der Probe mit einem Vanadiumgehalt von 40 mol-%. Die geringe Kristallinität der präparierten vanadiumdotierten Aluminiumoxide ist auf die relativ niedrige Calcinierungstemperatur (350 °C) zurückzuführen. Normalerweise kristallisieren derartige Phasen, nach ähnlicher Synthesemethode präpariert, aber bei Calcinierungstemperaturen von 600 °C in der γ - Al_2O_3 -Modifikation [260].

Ramanspektroskopie:

Erste Informationen zur Koordination und zum Oxidationszustand der Vanadiumspezies lassen sich aus ramanspektroskopischen Untersuchungen ableiten. Prinzipiell sind alle Banden im Ramanspektrum der Probe VAIO 10 SG breit und nur wenig intensiv. Dennoch lassen sich Signale bei 350, 493, 855 942 und 1048 cm^{-1} zuordnen. Die Struktur des Ramanspektrums in **Abbildung 20 b** auf Seite 58 ist sehr ähnlich einem von Banares *et al.* [265] aufgenommenen Spektrums eines imprägnierten $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, wobei dort alle Banden zu etwas tieferen Wellenzahlen verschoben sind. Auf der Grundlage dieser Literaturstelle

lässt sich folgende Zuordnung der hier detektierten Signale treffen:

- 1048 cm^{-1} : terminale V(V)=O -Schwingung
- $493, 855, 942\text{ cm}^{-1}$: V-O-V -Brückenschwingung
- 350 cm^{-1} : Al-O-Al - oder V-O-V -Brückenschwingung

Böhmite (AlO(OH)) hat eine sehr scharfe und intensive Ramanbande bei ca. 360 cm^{-1} [264], d. h. die in **Abbildung 20 b** detektierte Bande bei 350 cm^{-1} kann von dieser Modifikation des aluminiumhaltigen Wirtsgitters stammen. Allerdings wird dieser Bande auch eine V-O-V -Brückenschwingung zugeordnet.

Nach Lee *et al.* entspricht die Bande bei 942 cm^{-1} einer V(IV)=O -Schwingung [270]. Die im Vergleich zur V(V)=O (bei 1048 cm^{-1}) Bande hohe Intensität dieses Signals kann auf einen relativ hohen Vanadium(IV)-Anteil in der Probe zurückzuführen sein.

Wachs *et al.* [266] diskutieren ein Ramanspektrum von Aluminiumvanadat, in dem die hier detektierten Signale ebenfalls auftreten. Das Fehlen weiterer intensiver Banden bei 990, 907, 521, 405 330, 288, 242 und 190 cm^{-1} lässt jedoch darauf schließen, dass in den vanadiumdotierten Aluminiumoxidphasen kein entsprechendes Vanadat gebildet wurde. Ebenso ist die Anwesenheit von V_2O_5 auszuschließen, da die charakteristischen, scharfen Banden bei 140 und 998 cm^{-1} dieser Verbindung im Spektrum des vanadiumdotierten Aluminiumoxids fehlen.

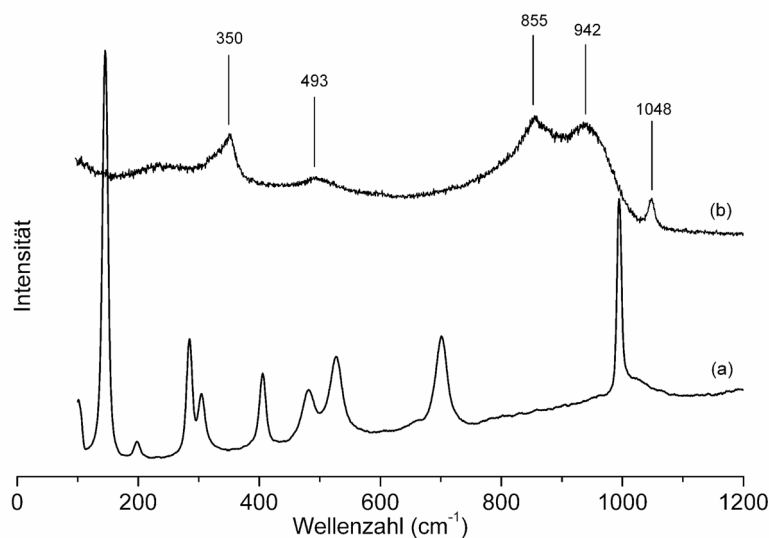


Abbildung 20: Ramanspektren von (a) V_2O_5 und (b) VAIO 10 SG

Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS-NMR):

Mittels ^{51}V -NMR-Spektroskopie konnte kein Signal detektiert werden, auch nicht unter Verwendung einer größeren Substanzmenge und sehr langen Messzeiten. Dies unterstützt die aus der Ramanspektroskopie abgeleitete Vermutung, dass die Vanadiumkomponente fast vollständig in einer anderen Oxidationsstufe als V in diesen Verbindungen vorliegen muss. Da Vanadium in den Oxidationsstufen IV und III paramagnetisch ist, sollte an dieser Stelle die ESR-Spektroskopie weitere Informationen zur Charakterisierung der vanadiumdotierten Aluminiumoxide liefern.

ESR-Spektroskopie:

Werden ungepaarte Elektronen (Gesamtspin $S \neq 0$) in ein starkes Magnetfeld eingebracht, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen dem mit dem Elektronenspin S verknüpften magnetischen Moment μ_s und dem Magnetfeld B_z . Diese Wechselwirkung wird auch hier, wie in der NMR-Spektroskopie, als Zeeman-Wechselwirkung bezeichnet und führt zu einer Aufspaltung von Energieniveaus durch ein äußeres Magnetfeld. Die Resonanzbedingung (Gleichung IV) ist dann gegeben, wenn die Strahlungsenergie der erzeugten Mikrowellen genau der Energieaufspaltung durch das Magnetfeld entspricht.

$$h\nu = g\mu_B B_z \quad (\text{IV})$$

h : Planksches Wirkungsquantum

μ_B : Bohrsches Magneton

ν : Frequenz der Mikrowellenstrahlung

g : Proportionalitätskonstante

B_z : Magnetfeldstärke

Für ein freies Elektron beträgt der g -Wert $g_e = 2,002319$, Abweichungen werden durch die chemische Umgebung des Elektrons verursacht. Damit ist der *Landé*-Faktor g eine Moleküleigenschaft. Der effektive g -Wert (g') einer unbekannten Substanz wird experimentell durch Messung der Verschiebung der entsprechenden Resonanzlinie zu einer Vergleichsprobe mit bekanntem g -Wert bestimmt [267, 268]. Ein weiterer wichtiger Parameter in der ESR-Spektroskopie ist die Hyperfeinkopplung oder auch Hyperfeinstruktur (HFS). Die Hyperfeinkopplung wird hervorgerufen durch magnetische Kopplungen zwischen ungepaarten Elektronen (S) und Kernen (I). Aus der Bestimmung der Hyperfeinkopplungskonstante (A) können folgende Informationen gewonnen werden:

- Spindichteverteilung im Molekül
- Abstand zwischen Kernen und ungepaarten Elektronen
- Art der chemischen Bindung
- Qualitative Strukturinformationen

Das experimentell erhaltene ESR-Spektrum der Probe VAIO 10 SG ist in **Abbildung 21** dargestellt. Es entspricht eindeutig einem typischen Vanadium(IV)-Spektrum mit acht gut aufgelösten Hyperfeinlinien, die aus der Wechselwirkung zwischen dem $3d^1$ Elektron ($S = 1/2$) und dem kernmagnetischen Moment ($I = 7/2$) des Vanadiumatoms resultieren. Die gute Auflösung der Hyperfeinstruktur deutet nach [269, 272] auf die Gegenwart isolierter Vanadium(IV)-Spezies hin. Die ESR-Parameter wurden als $g_{\parallel} = 1,961$ und $A_{\parallel} = 15,9$ mT bestimmt. Der experimentell ermittelte g -Wert ist typisch für isolierte Vanadium(IV)-Spezies. Die Hyperfeinkopplungskonstante A_{\parallel} liegt in den meisten Fällen im Bereich zwischen 17,5 bis 19,0 mT. Der hier ermittelte Wert von 15,9 mT ist relativ niedrig. Die Ursache dafür kann eine Abgabe von Spindichte, bedingt durch eine optimale Einbettung des Vanadiums im $\text{AlO}(\text{OH})$ -Wirtsgitter sein.

In der Literatur ist ein derartiger Fall bereits für Vanadium(IV)-Kationen beschrieben, die in einem tetragonalen Zirkoniumdioxidgitter infolge Substitution Plätze von Zirkonium(IV)-Kationen einnehmen [273, 274]. Zusätzliche Messungen bei 4 K ergaben keinen Hinweis auf eventuell vorhandene Vanadium(III)-Spezies.

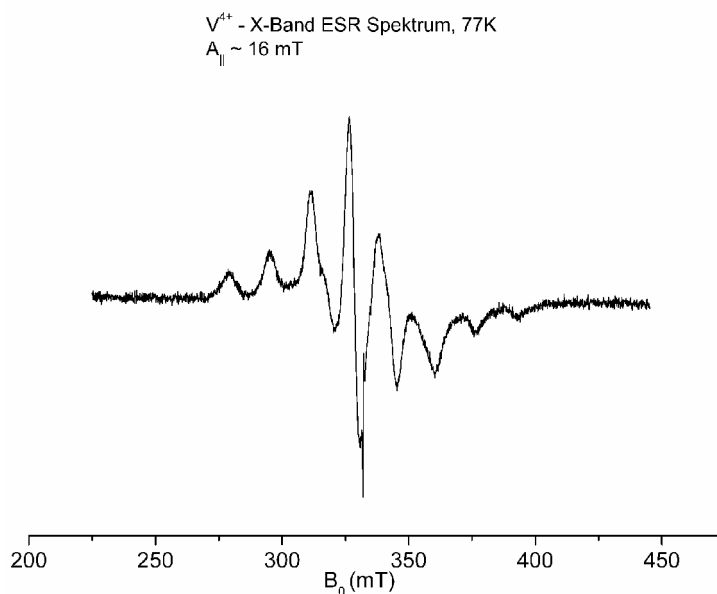


Abbildung 21: V(IV)-X-Band ESR-Spektrum der Probe VAIO 10 SG

Tieftemperatur-Stickstoffadsorption:

Die spezifische Oberfläche des undotierten Aluminiumoxids ist mit $217 \text{ m}^2/\text{g}$ wesentlich höher, als die des nach der Sol-Gel-Methode präparierten undotierten Zirkoniumdioxids (**Tabelle 3**, Seite 42) aber deutlich kleiner als des undotierten Siliciumdioxids (**Tabelle 6**, Seite 51).

Im Gegensatz zu den Siliciumdioxidsystemen kommt es bei der Dotierung mit geringen Vanadiummengen zunächst nicht zu einer Schrumpfung der Oberfläche, erst bei einem Vanadiumgehalt von 40 mol-% sinkt der Wert auf $18 \text{ m}^2/\text{g}$ (siehe **Tabelle 8**). Offenbar wurden bei der Synthese der vanadiumdotierten Aluminiumoxide, zumindest bis zu einer Vanadiumkonzentration von 20 mol-% keine kristallinen Vanadate bzw. V_2O_5 gebildet.

Tabelle 8: Oberflächeneigenschaften vanadiumdotierter Aluminiumoxide

Probe	$S_{\text{BET}}^{*)}$ m^2/g	d_p \AA	V_p cm^3/g	C-Wert
VAIO 00 SG	217,3	27,5	0,15	403
VAIO 10 SG	146,6	22,3	0,13	121
VAIO 20 SG	105,1	42,7	0,11	149
VAIO 40 SG	18,5	135,6	0,06	180

^{*)} berechnet für Relativdrücke im Bereich von 0,06-0,21

Die Adsorptionsisotherme des reinen Aluminiumoxids lässt sich mit dem Typ I der IUPAC-Klassifizierung beschreiben und deutet auf die Anwesenheit von Mikroporen hin (**Abbildung 22**, Seite 62) [239]. Der maximale Porendurchmesser wurde mit 27 \AA ermittelt und befindet sich im Grenzbereich zwischen Mikro- und Mesoporen. Die Porengrößenverteilung und die charakteristische Hysterese im Bereich p/p_0 von 0,30-0,99 weisen darauf hin, dass ebenfalls Mesoporen vorhanden sind. Unklar bleibt an dieser Stelle, ob es sich um die so genannten „Tintenfassporen“, oder um Poren mit unterschiedlichen Durchmessern handelt [240].

Die Vanadiumdotierung führt dazu, dass sich die Form der Adsorptionsisotherme dahingehend verändert, dass sie eher dem Typ IV der IUPAC-Klassifizierung entspricht.

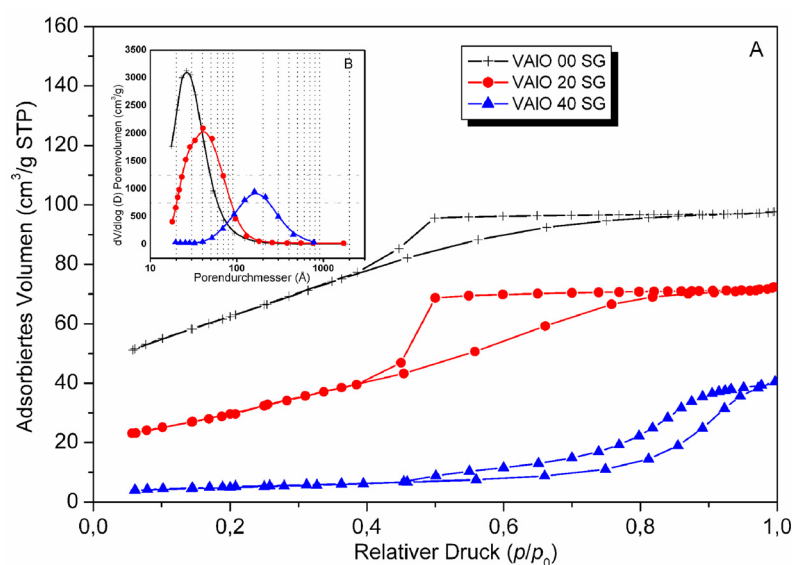


Abbildung 22: Adsorptions-/Desorptionsisothermen (A) und Porengrößenverteilung (B) mittels Sol-Gel-Methode präparierter vanadiumdotierter Aluminiumoxide

Mit steigendem Vanadiumgehalt verschiebt sich die Hysterese zu höheren Relativdrücken und deren Form spricht bei der Probe VAIO 20 SG dafür, dass es sich um Mesoporen des gleichen Typs wie bei der undotierten Probe handelt. Die Probe VAIO 40 SG enthält schließlich zylinderförmige Mesoporen, deren Durchmesser ungefähr dreimal so hoch ist wie der des vanadiumdotierten Aluminiumoxids mit 20 mol-%.

Volumen- und Oberflächeneigenschaften vanadiumdotierter Aluminiumoxide

Durch Anwendung der Sol-Gel-Synthese zur Darstellung vanadiumdotierter Aluminiumoxide ist es offenbar gelungen, die entsprechende Vanadiumkomponente in einem AlO(OH)-Wirtsgitter zu dispergieren. Dabei wurden weder kristallines V_2O_5 noch Aluminiumvanadate gebildet. Das undotierte Aluminiumoxid kristallisiert in der AlO(OH)-Modifikation, wobei die geringe Intensität der Reflexe auf erhebliche amorphe Anteile hindeutet. Die dotierten Verbindungen sind weitgehend röntgenamorph, d. h. eine steigende Vanadiumkonzentration führt zu einer Störung der Struktur des Wirtsgitters. Diese Amorphizität spiegelt sich auch in den Ramanspektren wider. Die Schwingungsbanden sind sehr breit und wenig intensiv, sie liefern allerdings einen ersten Hinweis auf die Anwesenheit von Vanadium in der Oxidationsstufe IV. ^{51}V -MAS-NMR-spektroskopische Messungen zeigen ebenfalls, dass die

Proben nur vernachlässigbar geringe Mengen von Vanadium(V)-Spezies enthalten. Diese Schlussfolgerung wird durch die Ergebnisse der ESR-Spektroskopie bestätigt. Sie beweist die Existenz von V(IV) und liefert keinen Hinweis auf V(III) in den untersuchten Proben. Auch die experimentell ermittelte Hyperfeinkopplungskonstante lässt darauf schließen, dass ein Vanadiumeinbau in die $\text{AlO}(\text{OH})$ -Phase stattgefunden hat. Durch die Vanadiumdotierung sinken die spezifischen Oberflächen der synthetisierten Festkörper, wobei eine drastische Abnahme erst bei einer Vanadiumkonzentration von 40 mol-% zu verzeichnen ist. Hier könnten neben den im $\text{AlO}(\text{OH})$ -Gitter verteilten Vanadiumoxidspezies außerdem kristalline Vanadiumverbindungen vorliegen, wobei das Pulverdiffraktogramm dieser Probe keinen Hinweis darauf liefert. Ebenso zeigen die Adsorptionsisothermen und Porengrößenverteilung eine Veränderung bei sehr hohen Vanadiumgehalten. Die Proben VA 00 und VA 20 sind eher mikroporös, wo hingegen die VA 40 Probe eindeutig mesoporös ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Resultate mehrerer, voneinander unabhängiger Analysenmethoden eindeutig darauf hinweisen, dass Vanadium in der Oxidationsstufe IV in das Gitter der $\text{AlO}(\text{OH})$ -Modifikation oder eines amorphen Aluminium-Vanadium-Oxids eingebaut worden ist.

3.2 Spezielle Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Temperaturprogrammierter Sauerstoffisotopenaustausch (TPIE)

Beim temperaturprogrammierten Sauerstoffisotopenaustausch wird ein Gasgemisch bekannter Isotopenzusammensetzung an einem oxidischen Feststoff zur Reaktion gebracht. Während eines definierten Aufheizprogramms verfolgt man die Zusammensetzung des Gasgemischs massenspektrometrisch. Aus der Änderung der Zusammensetzung der Gasphase können Aussagen zur Sauerstoffmobilität und zum -austauschverhalten der oxidischen Feststoffe in Abhängigkeit von der Temperatur abgeleitet werden. Zwischen der $^{18}\text{O}_2$ -haltigen Gasphase und dem ^{16}O -haltigen Festkörper können die in Kapitel 2.4.1, Seite 21 ff. erläuterten Sauerstoffisotopenaustauschprozesse (homomolekularer, partiell und vollständig heteromolekularer Austausch) ablaufen. Darüber hinaus können noch Desorptions- bzw. Adsorptionsvorgänge oder sogar Reduktions- bzw. Oxidationsprozesse der festen Probe stattfinden. Bei Sauerstoffisotopenaustauschmessungen ermittelt man die Zusammensetzung der Gasphase aus den Ionenströmen der Isotope $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{18}\text{O}_2$.

Aus diesen drei Messgrößen kann aber nicht immer eindeutig abgeleitet werden, welche der fünf - teilweise gleichzeitig stattfindenden - Prozesse ablaufen. Deshalb definiert man vier charakteristische Koeffizienten, die die Interpretation erleichtern, insbesondere wenn sich mehrere Prozesse überlagern [149, 278, 279].

1. Der Koeffizient s ergibt sich aus der Summe der Sauerstoffpartialdrücke der Gasphase, normiert auf die Summe der Sauerstoffpartialdrücke zu Beginn der Messung ($t = 0$). Dieser Koeffizient ändert sich nur, wenn Adsorption (Eindiffusion) oder Desorption (Ausdiffusion) stattfindet.

$$s = \frac{([^{16}\text{O}_2] + [^{16}\text{O}^{18}\text{O}] + [^{18}\text{O}_2])_{t=i}}{([^{16}\text{O}_2] + [^{16}\text{O}^{18}\text{O}] + [^{18}\text{O}_2])_{t=0}} = \frac{p_i}{p_0} \quad (\text{V})$$

2. Der Koeffizient c gibt den Gehalt an ^{18}O in der Gasphase, bezogen auf den Gesamtgehalt an Sauerstoff an. Der Wert von c verringert sich nur, wenn infolge heteromolekularer Isotopenaustauschreaktionen der ^{18}O -Isotopenanteil in der Gasphase sinkt.

$$c = \frac{\left[\frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{2} \right] + [^{18}\text{O}_2]}{[^{16}\text{O}_2] + \left[\frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{2} \right] + [^{18}\text{O}_2]} \quad (\text{VI})$$

3. Durch den Koeffizienten y wird eine Abweichung des $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Partialdrucks vom Gleichgewichtspartialdruck von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ zum Zeitpunkt $t = i$ wiedergegeben. Dieser Koeffizient sinkt nur im Falle des homomolekularen und des partiell heteromolekularen Austauschs.

$$y = \left\{ \frac{[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}_2] + \left[\frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{2} \right] + [^{18}\text{O}_2]} \right\}_{t=eq} - \left\{ \frac{[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}_2] + \left[\frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{2} \right] + [^{18}\text{O}_2]} \right\}_{t=i} \quad (\text{VII})$$

4. Der Koeffizient v repräsentiert den Anteil von ^{18}O in der Gasphase, der aus dem $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Molekül stammt.

$$v = \left\{ \frac{\left[\frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{2} \right]}{\left[\frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{2} \right] + [^{18}\text{O}_2]} \right\}_{t=i} \cdot \left\{ \frac{\left[\frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{2} \right] + [^{18}\text{O}_2]}{\left[\frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{2} \right]} \right\}_{t=0} \quad (\text{VIII})$$

Tabelle 9: Mögliche, beim temperaturprogrammierten Sauerstoffisotopenaustausch stattfindende Prozesse und die daraus resultierenden Veränderungen der Koeffizienten

Prozesse	Partial drücke	Koeffizienten
Adsorption bzw. Eindiffusion		
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow ^{16}\text{O}^{2-}_{(\text{s})} + ^{16}\text{O}^{2-}_{(\text{s})}$	$[^{16}\text{O}_2] \downarrow$	s sinkt c leichter Anstieg möglich
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow ^{16}\text{O}^{2-}_{(\text{s})} + ^{18}\text{O}^{2-}_{(\text{s})}$	$[^{16}\text{O}^{18}\text{O}] \downarrow$	y konstant
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow ^{18}\text{O}^{2-}_{(\text{s})} + ^{18}\text{O}^{2-}_{(\text{s})}$	$[^{18}\text{O}_2] \downarrow$	v leichter Anstieg möglich
Desorption bzw. Ausdiffusion		
$2 ^{16}\text{O}^{2-}_{(\text{s})} \rightarrow ^{16}\text{O}^{16}\text{O}_{(\text{g})}$	$[^{16}\text{O}_2] \uparrow$	s steigt c sinkt, solange $^{16}\text{O}_2$ primär freigesetzt wird y steigt, da der relative Gehalt an $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ in der Gasphase sinkt v konstant
homomolekularer Isotopenaustausch		
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}_{(\text{g})} + ^{18}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow 2 ^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})}$	$[^{16}\text{O}_2] \downarrow$	s konstant c konstant, da $[^{18}\text{O}_2] = \frac{1}{2} [^{16}\text{O}^{18}\text{O}]$
	$[^{16}\text{O}^{18}\text{O}] \uparrow$	y sinkt, $[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]$ nähert sich der GG-Konzentration
	$[^{18}\text{O}_2] \downarrow$	v steigt, da $[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]$ gebildet wird
partiell heteromolekularer Isotopenaustausch		
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})} + ^{16}\text{O}^{2-}_{(\text{s})} \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})} + ^{18}\text{O}^{2-}_{(\text{s})}$	$[^{16}\text{O}_2] \uparrow$	s konstant c sinkt, da der Verlust an $^{18}\text{O}_2$ durch die $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ Bildung nicht ausgeglichen wird
	$[^{16}\text{O}^{18}\text{O}] \uparrow$	y sinkt, da $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ gebildet wird
	$[^{18}\text{O}_2] \downarrow$	v steigt, da $^{18}\text{O}_2$ in $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ umgewandelt wird
vollständig heteromolekularer Isotopenaustausch		
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})} + 2 ^{16}\text{O}^{2-}_{(\text{s})} \rightarrow ^{16}\text{O}^{16}\text{O}_{(\text{g})} + 2 ^{18}\text{O}^{2-}_{(\text{s})}$	$[^{16}\text{O}_2] \uparrow$	s konstant c sinkt, da $^{18}\text{O}_2$ verbraucht, aber kein $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ gebildet wird
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})} + 2 ^{16}\text{O}^{2-}_{(\text{s})} \rightarrow ^{16}\text{O}^{16}\text{O}_{(\text{g})} + ^{18}\text{O}^{2-}_{(\text{s})} + ^{16}\text{O}^{2-}_{(\text{s})}$	$[^{16}\text{O}^{18}\text{O}] \downarrow$	y konstant, eventuell leichter Anstieg
	$[^{18}\text{O}_2] \downarrow$	v steigt durch die Abnahme des $^{18}\text{O}_2$ -Gehalts

Die Apparatur zur Messung des Isotopenaustauschverhaltens und die konkreten Messbedingungen sind in Kapitel 7.6 auf S. 141 erläutert.

Aus der Änderung der Ionenströme, die die Partialdrücke der Isotope widerspiegeln, und der Koeffizienten lassen sich die Diffusions- und Austauschprozesse, die während des Aufheizens des oxidischen Feststoffs ablaufen, in der Regel eindeutig zuordnen. Welche Schlussfolgerungen sich daraus zur Sauerstoffmobilität und –austauschaktivität ergeben, soll am Beispiel des vanadiumdotierten Zirkoniumdioxids mit einer Vanadiumkonzentration von 10 mol-% demonstriert werden (siehe **Abbildung 23**).

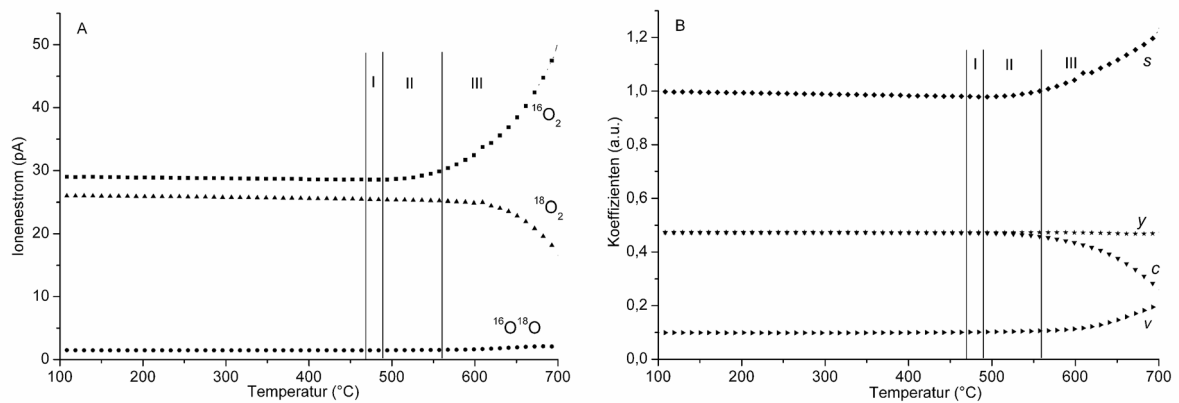


Abbildung 23: Ionenstromkurven für $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$ und $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (A), sowie die dazu gehörigen Koeffizienten (B) für eine TPIE-Messung an der Probe VZ 10 CP

Unterhalb 470 °C sind sowohl die Partialdrücke der drei Isotope als auch die Koeffizienten konstant, d. h. es finden weder Diffusions- noch Austauschprozesse statt. In der Region I (ab 470 °C) steigt der Ionenstrom von $^{16}\text{O}_2$ an, während gleichzeitig der Koeffizient s geringfügig steigt und die anderen Koeffizienten (c , y und v) annähernd konstant bleiben. Ursache ist die beginnende Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Festkörper infolge zunehmender Sauerstoffmobilität. In der Region II (ab 490 °C) sinken außerdem der Ionenstrom von $^{18}\text{O}_2$ und der Koeffizient c , während v steigt, d. h. in diesem Bereich setzt die eigentliche Austauschreaktion ein und überlagert den Prozess der Ausdiffusion. Da der Koeffizient y und der Ionenstrom von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ konstant bleiben, liegt hier ein vollständig heteromolekularer Isotopenaustausch vor. Erst ab 560 °C (Region III) steigt die Ionenstromkurve von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ geringfügig und gleichzeitig sinkt y minimal, weil als dritter Prozess ein partiell heteromolekularer Isotopenaustausch einsetzt, wenn auch in sehr geringem Maße.

Ähnliche Diagramme werden bei Messungen anderer oxidischer Katalysatoren erhalten. Allerdings hängen die Sauerstoffmobilität und das Austauschverhalten maßgeblich vom Vanadiumgehalt der Proben und von der Art des Wirtsgitters ab.

1. Einfluss des Vanadiumgehalts

Der Einfluss der Vanadiumdotierung auf die Sauerstoffmobilität und das Austauschverhalten lässt sich anhand der Einsatztemperaturen der einzelnen Prozesse illustrieren (**Tabelle 10**). Daraus geht hervor, dass sowohl beim undotierten als auch bei sämtlichen vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden weder eine Eindiffusion von Sauerstoff noch ein homomolekularer Sauerstoffisotopenaustausch stattfindet.

Tabelle 10: Einsatztemperaturen unterschiedlicher, beim Isotopenaustausch stattfindender Prozesse an vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden in Abhängigkeit vom Vanadiumgehalt

Probe	V-Gehalt mol-%	T _{Eindiff.} °C	T _{Ausdiff.} °C	T _{homog.} °C	T _{part. het.} °C	T _{voll. het.} °C
VZ 00 CP	0	-	-	-	480	-
VZ 05 CP	3,9	-	490	-	500	500
VZ 10 CP	10,3	-	470	-	560	490
VZ 15 CP	17,8	-	455	-	-	490
VZ 20 CP	19,3	-	440	-	-	470
VZ 25 CP	25,3	-	440	-	-	460

Undotiertes Zirkoniumdioxid (VZ 00 CP) zeigt keinerlei Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Festkörper, d. h. die Sauerstoffmobilität ist sehr gering. Erst bei einer Einsatztemperatur von 480 °C findet ein Sauerstoffisotopenaustausch nach einem partiell heteromolekularen Mechanismus statt, wobei der Umsatz an $^{18}\text{O}_2$ und somit die Austauschaktivität des reinen Zirkoniumdioxids sehr gering ist.

Die Vanadiumdotierung des Zirkoniumdioxids führt dazu, dass schon bei geringen Vanadiumkonzentrationen (5 mol-%: T_{Ausdiff.} = 490 °C) Sauerstoff vom Festkörper abgegeben wird. Die Einsatztemperatur der Sauerstoffausdiffusion sinkt mit dem Vanadium-

gehalt und weist auf eine zunehmende Sauerstoffmobilität hin. Außerdem verschiebt sich im Ergebnis der Vanadiumdotierung die Einsatztemperatur des partiell heteromolekularen Sauerstoffisotopenaustauschs zu höheren Temperaturen. Dies ist jedoch kein Anzeichen für eine Verringerung der Austauschaktivität. Vielmehr verändert sich der Mechanismus der Austauschreaktion. So finden bei den Proben VZ 05 CP und VZ 10 CP zwei, sich überlagernde, Austauschmechanismen (partiell und vollständig heteromolekular, siehe **Abbildung 23**, Seite 66) statt. Ab einem Vanadiumgehalt von 15 mol-% tauschen die Festkörper ausschließlich nach einem vollständig heteromolekularen Mechanismus aus und die Proben verhalten sich sehr ähnlich. Die Abnahme der Einsatztemperatur $T_{\text{voll.het.}}$ zeigt jedoch, dass die Sauerstoffaustauschaktivität weiter steigt.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass aufgrund der Vanadiumdotierung sowohl die Sauerstoffmobilität als auch die -austauschaktivität zunehmen. Im Gegensatz zu geträgerten V_2O_5 -Metalloxiden [150, 151] tauschen die synthetisierten, vanadiumhaltigen Zirkoniumdioxide, zumindest bei höheren Vanadiumgehalten (ab 15 mol-%) ausschließlich nach einem vollständig heteromolekularen Mechanismus (**Tabelle 9**, Seite 65) aus, bei dem der Umsatz an ^{18}O höher ist als beim partiell heteromolekularen Mechanismus.

Um die Frage zu klären, ob die Bildung von $^{16}\text{O}_2$ ausschließlich auf ein Sauerstoffisotopenaustausch zurückzuführen ist und nicht nur ein Ergebnis der Reduktion der Vanadiumspezies unter Sauerstofffreisetzung, sind entsprechende Untersuchungen in einer sauerstofffreien Atmosphäre durchgeführt worden. Ohne $^{18}\text{O}_2$ in der Gasphase wird nur eine vernachlässigbar kleine Menge an $^{16}\text{O}_2$ gebildet, was eindeutig dafür spricht, dass sich die Vanadiumoxidspezies im Zirkoniumdioxidgitter unter den Messbedingungen nicht zersetzen.

2. Einfluss des Wirtsgitters

Die vorangegangenen analytischen Untersuchungen der vanadiumdotierten Oxide (siehe Kapitel 3.1, Seite 28 ff.) zeigen, dass die Art des Wirtsgitters einen großen Einfluss auf die Koordination und Oberflächeneigenschaften der gebildeten Vanadiumoxidspezies hat. Anhand von Sauerstoffisotopenaustauschmessungen soll überprüft werden, ob sich dieser Einfluss auch in der Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität widerspiegelt.

Ähnlich wie beim Zirkoniumdioxid wurde auch bei den anderen undotierten Wirtsgittern keine oder nur eine sehr geringe Sauerstoffaustauschaktivität beobachtet. Das Verhalten der vanadiumdotierten Proben unterscheidet sich jedoch signifikant, wie die Messungen

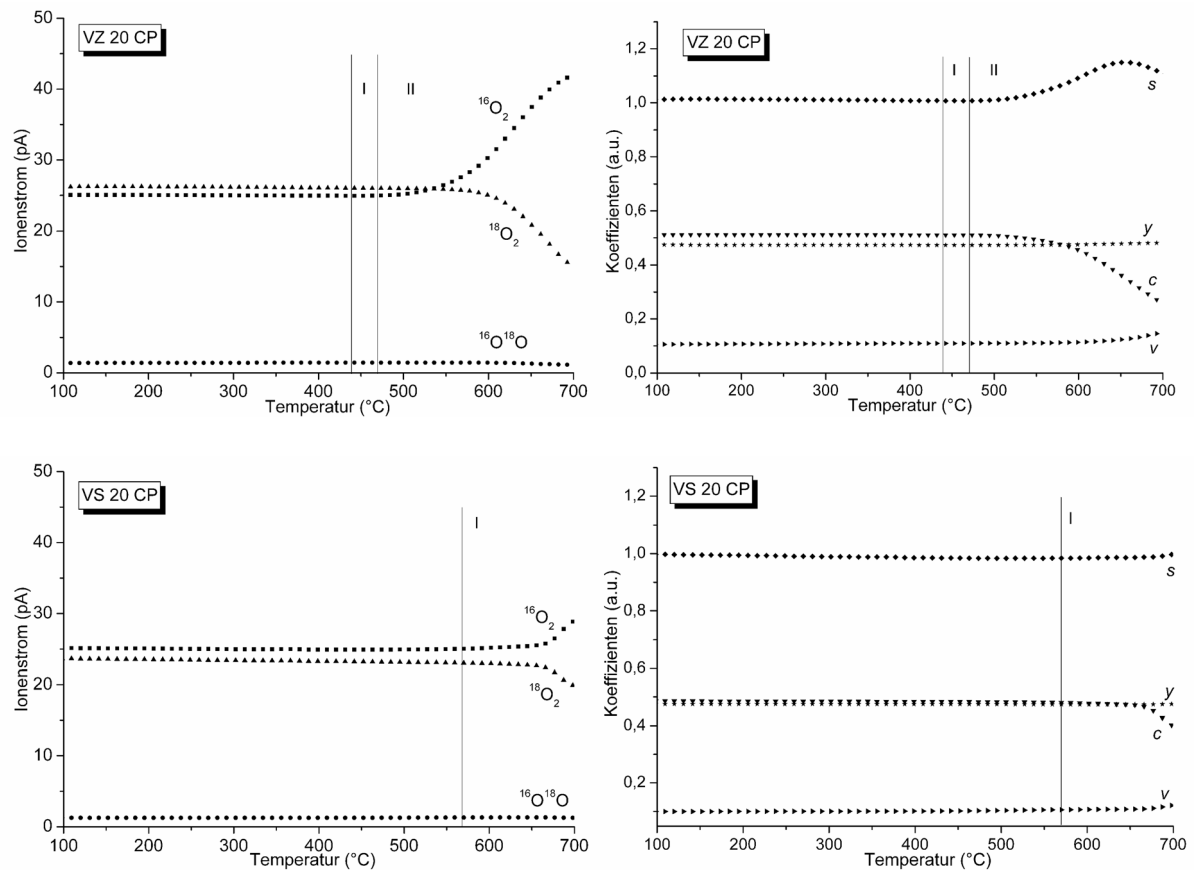


Abbildung 24: ^{18}O -Isotopenaustauschreaktionen am vanadiumdotierten Zirkoniumdioxid (VZ 20 CP) und Siliciumdioxid (VS 20 CP)

verschiedener Oxide mit einem Vanadiumgehalt von 20 mol-% zeigen (siehe **Abbildung 24** bis **Abbildung 26**, Seite 69-71). Am vanadiumdotierten Zirkoniumdioxid (VZ 20 CP, **Abbildung 24**) beginnt bei einer Temperatur von 440 °C die Freisetzung von Sauerstoff aus dem Festkörper (Region I), der Koeffizient s steigt langsam bis zu einem Maximalwert bei ca. 640 °C. Ab 470 °C ist diese Ausdiffusion durch einen vollständig heteromolekularen Sauerstoffisotopenaustausch überlagert (Region II), erkennbar daran, dass die Ionenstromkurve des $^{16}\text{O}_2$ stärker ansteigt und die des $^{18}\text{O}_2$ -Isotops absinkt. Ein weiterer Beweis dafür, dass diese Reaktion vollständig heteromolekular abläuft, ist die Tatsache, dass während der gesamten Reaktion kein Mischisotop $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ gebildet wird und der Koeffizient y nur minimal ansteigt.

Auch vanadiumdotiertes Siliciumdioxid (VS 20 CP, **Abbildung 24**) tauscht über einen vollständig heteromolekularen Mechanismus aus, allerdings liegt die Einsatztemperatur $T_{\text{voll.het.}}$ wesentlich höher (570 °C, Region I) und die Umsätze sind deutlich kleiner. Im Gegensatz zum Zirkoniumdioxidssystem bleibt der Koeffizient s über den gesamten Temperaturbereich konstant, weil keine Ausdiffusion von Sauerstoff stattfindet.

Offensichtlich ist die Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität im Zirkoniumdioxidsystem erheblich höher als im Siliciumdioxidsystem [275]. Bei den vanadiumhaltigen Siliciumdioxiden bestimmt im Wesentlichen das kristalline V_2O_5 das Isotopenaustauschverhalten, das als einzige Vanadiumkomponente experimentell mittels Pulverdiffraktometrie, Ramanspektroskopie und ^{51}V -MAS-NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnte. Im Zirkoniumdioxidsystem ist das ramanspektroskopisch detektierte ZrV_2O_7 oder eine der Vanadiumspezies, die mittels ^{51}V -MAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden, für die höhere Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität des oxidischen Feststoffs verantwortlich.

Noch anders verhalten sich die vanadiumdotierten Aluminiumoxide. Obwohl auch bei der Probe VAIO 20 SG zwei verschiedene Temperaturbereiche markiert sind, finden Diffusions- und Austauschprozesse schon deutlich früher statt. Bereits ab 420°C steigt der Anteil von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{O}_2$ in der Gasphase, während der Partialdruck von $^{18}\text{O}_2$ sinkt (**Abbildung 25**). Außerdem steigen die Koeffizienten s und v , während der c -Koeffizient abnimmt (**Abbildung 26**, Seite 71). Offenbar erfolgen eine Ausdiffusion von $^{16}\text{O}_2$ aus dem Feststoff und gleichzeitig ein partiell heteromolekularer Isotopenaustausch. Ab 545°C werden die bisherigen Prozesse durch einen vollständig heteromolekularen Austausch überlagert, was dadurch verdeutlicht wird, dass die $^{16}\text{O}_2$ -Kurve einen Wendepunkt hat, die $^{18}\text{O}_2$ -Kurve etwas schneller sinkt und der Ionenstrom von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ in diesem Temperaturbereich ein Maximum besitzt. Im Gegensatz zum Zirkoniumdioxidsystem findet an vanadiumdotierten Aluminiumoxiden der partiell heteromolekulare Austausch bei tieferen Temperaturen als der vollständig heteromolekulare Austausch statt [276, 277].

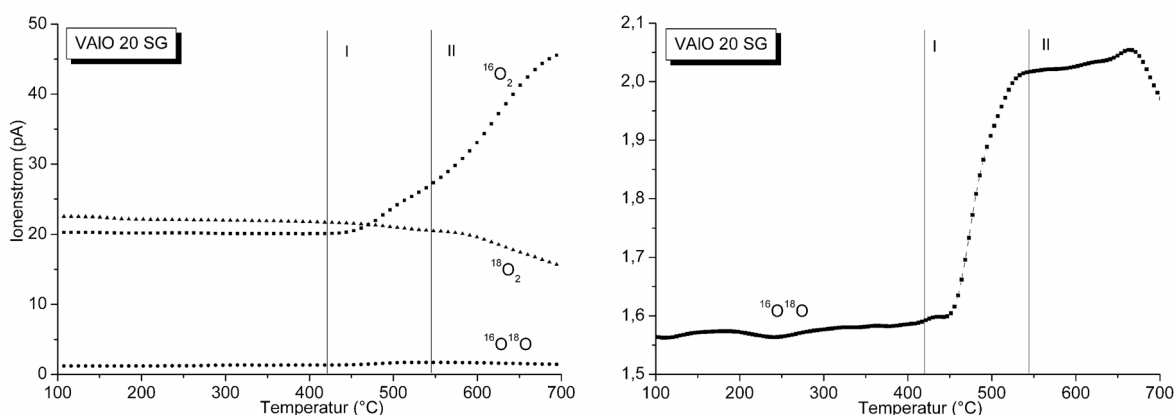


Abbildung 25: ^{18}O -Isotopenaustauschreaktionen am vanadiumdotierten Aluminiumoxid (links) und Ionenstromkurve von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ vergrößert dargestellt (rechts)

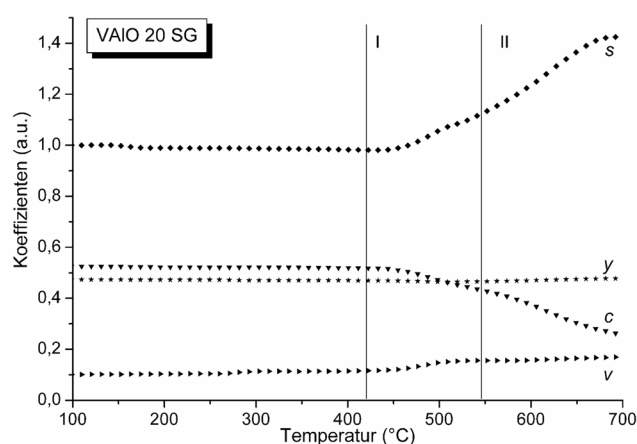


Abbildung 26: Koeffizienten für die ^{18}O -Isotopenaustauschreaktion am vanadiumdotierten Aluminiumoxid

Bei den vanadiumdotierten Aluminiumoxiden wurden experimentell weder V_2O_5 noch entsprechende Aluminiumvanadate detektiert, außerdem weisen die XRD- und spektroskopischen Ergebnisse darauf hin, dass Vanadium in der Oxidationsstufe IV in einem $\text{AlO}(\text{OH})$ dispergiert ist. Anscheinend bestimmen diese Vanadiumoxidspezies das gegenüber den Zirkoniumdioxid- und Siliciumdioxidsystemen veränderte Verhalten im Sauerstoffisotopenaustausch. Prinzipiell kann für den Beginn der Austauschreaktionen (T_{onset}) in Abhängigkeit vom Wirtsgitter folgende Abstufung vorgenommen werden:

$$T_{\text{onset}}(\text{VO}_x/\text{AlO}(\text{OH})) < T_{\text{onset}}(\text{VO}_x/\text{ZrO}_2) \ll T_{\text{onset}}(\text{VO}_x/\text{SiO}_2)$$

Dementsprechend besitzt vanadiumdotiertes Aluminiumoxid die höchste und das Siliciumdioxidsystem die mit Abstand niedrigste Sauerstoffmobilität und –austauschaktivität.

Selektive Oxidationsreaktionen unter TPIE-Bedingungen am Beispiel der ODH von Propan

Neben den Untersuchungen zur Sauerstoffmobilität und dem Austauschverhalten können in der TPIE-Apparatur ($p < 500 \text{ Pa}$) auch Oxidationsreaktionen durchgeführt werden. Nach der Dosierung der entsprechenden Reaktionsgase wird die Probe aufgeheizt und anschließend, z. B. bei der oxidativen Dehydrierung von Propan in $^{18}\text{O}_2$ -haltiger Gasphase, die Einsatztemperatur für den Beginn der Propenbildung ermittelt. Wenn in einer $^{16}\text{O}_2$ -freien Gasphase gemessen wird, kann zusätzlich anhand des Produktspektrums (^{16}O - und/oder ^{18}O -haltige Nebenprodukte) zwischen einem Mechanismus unter Nutzung von Gittersauerstoff des Katalysators (Redoxmechanismus) oder einem rein adsorptiven Mechanismus

unterschieden werden. Für die Messung wird der jeweilige Festkörper mit einem Gasgemisch, bestehend aus Propan, $^{18}\text{O}_2$ und Ar beladen und mit einem definierten Temperaturprogramm aufgeheizt. Zur Auswertung werden die Ionenstromkurven von CH_4 , H_2O , H_2^{18}O , C_2H_4 , N_2 bzw. CO , C_3H_8 , C^{18}O , $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$, Ar, C_3H_6 , CO_2 , C^{18}O_2 , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ kontinuierlich verfolgt und analysiert (siehe Kapitel 7.6, Seite 141). Trotz der unterschiedlichen Messbedingungen liefern derartige Untersuchungen wichtige Hinweise zum Mechanismus der Oxidationskatalyse im Durchflussreaktor ($p > 0,1 \text{ MPa}$).

Generell werden an allen vanadiumhaltigen Verbindungen hauptsächlich die ^{16}O -haltigen Produkte der ODH von Propan detektiert und ab $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sehr geringe Mengen (unter 5 %, bezogen auf das entsprechende ^{16}O -haltige Isotop) der ^{18}O -haltigen Oxidationsprodukte H_2^{18}O und C^{18}O . Da in der Gasphase zu Beginn der Messung kein $^{16}\text{O}_2$ vorhanden war, muss der Sauerstoff für die Oxidationsreaktion aus dem Festkörper stammen. Dadurch wird bestätigt, dass die ODH von Propan nach einem Redoxmechanismus nach Mars und van Krevelen abläuft [17]. Wie aus **Abbildung 27** (Seite 73) ersichtlich, hängt die Redoxaktivität der vanadiumdotierten Katalysatoren vom Wirtsgitter und vom Vanadiumgehalt ab.

So wird beim vanadiumdotierten Zirkoniumdioxid bereits ab $210 \text{ }^\circ\text{C}$ Propen gebildet, allerdings geringere Mengen als bei den anderen Systemen. Bei ca. $470 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht die Ionenstromkurve des Propens ein Maximum und gleichzeitig werden erhebliche Mengen an CO und CO_2 gebildet. Dieser Effekt deutet darauf hin, dass nicht nur Propan, sondern auch das bereits gebildete Propen in einer Folgereaktion zu den Produkten der Totaloxidation weiter reagiert. Beim vanadiumhaltigen Siliciumdioxid setzt die Propenbildung erst bei einer Temperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ein, d. h. die Redoxaktivität dieses Feststoffs ist geringer, als die des Zirkoniumdioxidsystems. Dafür ist die Selektivität zum gewünschten Produkt Propen im Temperaturbereich bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$ relativ hoch und es werden nur geringe Mengen an CO und CO_2 gebildet. Das vanadiumdotierte Aluminiumoxid verhält sich bezüglich der Redoxaktivität ähnlich wie das entsprechende Zirkoniumdioxid, die Propenbildung beginnt ab $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Es wird allerdings mehr Propen gebildet, d. h. die Folgereaktion der Oxidation des Propens ist weitgehend unterdrückt und es entsteht dementsprechend weniger CO und CO_2 . Zusammenfassend können für die hier dargestellten Systeme folgende Aktivitäts- bzw. Selektivitätsabstufungen vorgenommen werden:

$$T_{\text{onset}} \text{ VZ 20 CP} \sim T_{\text{onset}} \text{ VAIO 20 SG} \ll T_{\text{onset}} \text{ VS 20 CP}$$

$$S_{\text{Propen}} \text{ VZ 20 CP} < S_{\text{Propen}} \text{ VAIO 20 SG} < S_{\text{Propen}} \text{ VS 20 CP}$$

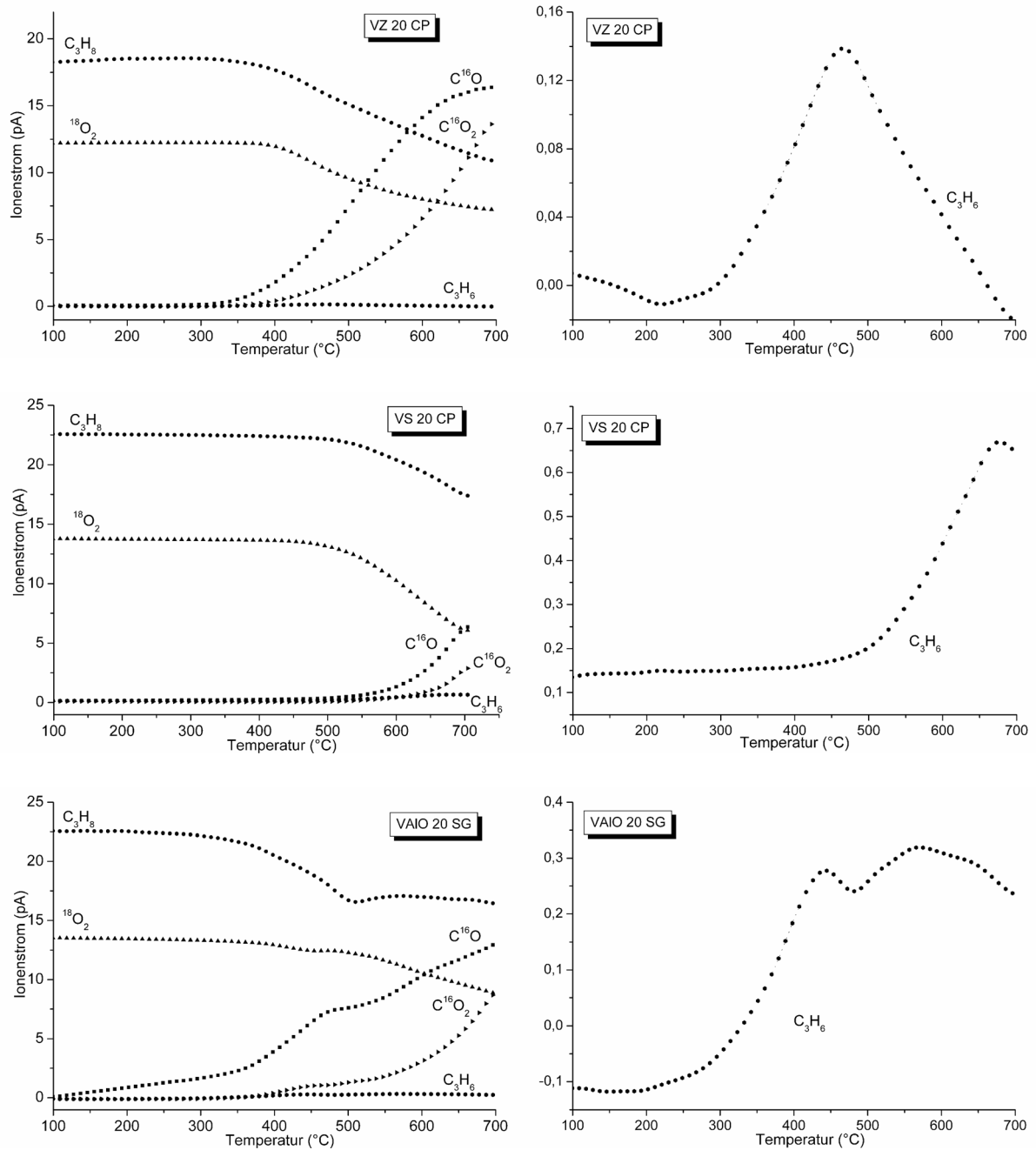
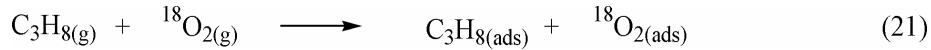


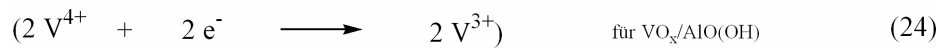
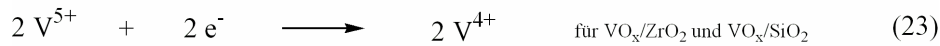
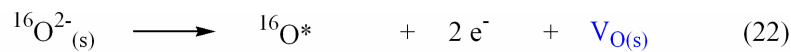
Abbildung 27: ODH von Propan in $^{18}O_2$ -haltiger Atmosphäre am vanadiumdotierten Zirkoniumdioxid (VZ 20 CP) und dem entsprechenden vanadiumhaltigen Siliciumdioxid (VS 20 CP) und Aluminiumoxid (VAIO 20 SG)

In Anlehnung an den Reaktionsablauf der vollständigen Methanoxidation (Gleichungen 14 bis 20, Kapitel 2.4.1, Seiten 21 ff.) kann für die selektive Oxidation von Propan zu Propen als ausgewählter Modellreaktion folgender Verlauf für die Sauerstoffübertragungsreaktionen formuliert werden:

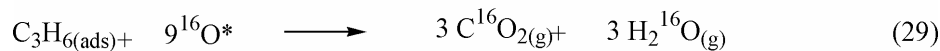
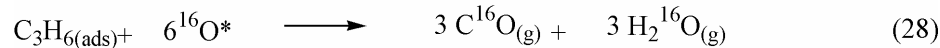
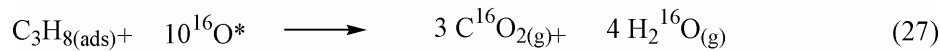
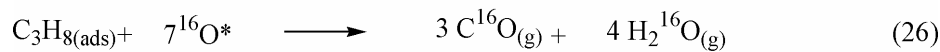
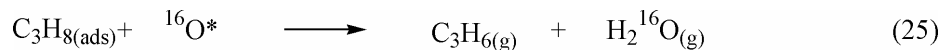
Im ersten Reaktionsschritt werden die gasförmigen Edukte Propan und $^{18}\text{O}_2$ an der Katalysatoroberfläche adsorbiert (Gleichung 21).



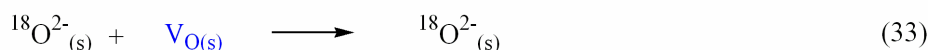
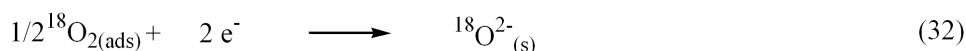
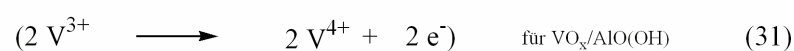
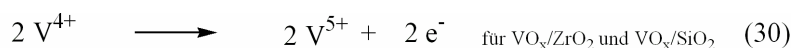
Im zweiten Schritt wird $^{16}\text{O}^{2-}$ aus dem Festkörper aktiviert, wobei im Festkörper eine Sauerstoffvakanz ($\text{V}_{\text{O}(\text{s})}$) entsteht. Die frei werdenden Elektronen werden von den Vanadiumspezies aufgenommen. Im Falle der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide und Siliciumdioxide erfolgt die Reduktion vom Oxidationszustand V nach IV, bei den entsprechenden Aluminiumoxiden von IV nach III (Gleichungen 22 bis 24).



Der nach Gleichung 22 gebildete aktive Sauerstoff ($^{16}\text{O}^*$) oxidiert dann das Propanmolekül zu Propen (Gleichung 25). Der Anteil an $^{16}\text{O}^{2-}$, der aus dem Festkörper austritt, hängt sehr stark von der Sauerstoffmobilität des eingesetzten vanadiumhaltigen Oxids ab. Ist die Sauerstoffmobilität hoch, wie in den vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden und Aluminiumoxiden, können Teile des eingesetzten Propans sofort und bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen (300-400 °C) zu CO und CO_2 oxidiert werden (Gleichungen 26 und 27). Auch das nach Gleichung 25 gebildete, noch an der Festkörperoberfläche adsorbierte Propen wird an Katalysatoren mit hoher Sauerstoffmobilität schneller oxidiert (Gleichungen 28 und 29) als es desorbieren kann.



Der auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte Gasphasensauerstoff ($^{18}\text{O}_2$) reoxidiert letztendlich die in Gleichung 23 bzw. 24 reduzierten Vanadiumspezies und besetzt gleichzeitig die Stelle im Festkörper aus der $^{16}\text{O}^{2-}$ ausgetreten ist (Gleichungen 30 bis 33).



Bei welcher Temperatur die Oxidationsprozesse beginnen und welche Produkte in welchem Maße erhalten werden, hängt nicht nur vom Wirtsgitter, sondern auch vom Vanadiumgehalt der Katalysatoren ab. **Tabelle 11** zeigt die Einsatztemperaturen der Bildung von Propen, C^{16}O und C^{16}O_2 an Zirkoniumdioxiden mit Vanadiumgehalten von 0 bis 25 mol-%.

Tabelle 11: Einsatztemperaturen der Propen-, C^{16}O - und C^{16}O_2 -Bildung von vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden in Abhängigkeit vom Vanadiumgehalt

Probe	V-Gehalt mol-%	$T_{\text{Propan}\downarrow}$ °C	$T_{\text{Propan}\uparrow}$ °C	$T_{\text{C}^{16}\text{O}\uparrow}$ °C	$T_{\text{C}^{16}\text{O}_2\uparrow}$ °C
VZ 00 CP	0	300	300	440	500
VZ 05 CP	3,9	265	275	365	385
VZ 10 CP	10,3	230	225	310	320
VZ 15 CP	17,8	180	170	220	280
VZ 20 CP	19,3	180	165	250	300
VZ 25 CP	25,3	265	255	310	330

Schon eine Dotierung mit geringen Vanadiumkonzentrationen führt zu einer signifikanten Verringerung der Einsatztemperaturen der Produktbildung in der ODH von Propan unter TPIE-Bedingungen, wobei bei 15-20 mol-% ein Minimum erreicht wird. Dabei wird in allen Fällen zuerst Propen, dann CO und letztlich CO_2 gebildet. Eine weitere Erhöhung des Vanadiumgehalts auf 25 mol-% bewirkt allerdings eine Erhöhung der Einsatztemperaturen, wahrscheinlich verursacht durch eine Veränderung der Vanadiumoxidspezies, denn bei sehr hohen Vanadiumgehalten konnte kristallines V_2O_5 nachgewiesen werden.

Aus den Untersuchungen zum Sauerstoffisotopenaustauschverhalten und zur ODH von Propan unter TPIE-Bedingungen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Die reinen Wirtsgitter weisen keine bzw. nur eine sehr geringe Sauerstoffmobilität auf.
2. Die Sauerstoffmobilität und die -austauschaktivität steigen in allen untersuchten Feststoffsystemen bis zu einem Vanadiumgehalt von ca. 15 mol-% an und bleiben danach nahezu konstant.
3. Sowohl die Sauerstoffmobilität als auch die Redoxaktivität bei der ODH von Propan unter TPIE-Bedingungen werden maßgeblich von der Art des Wirtsgitters und vom Vanadiumgehalt beeinflusst. So findet der Sauerstoffisotopenaustausch bei den vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden und Aluminiumoxiden bei wesentlich tieferen Temperaturen als bei den entsprechenden Siliciumdioxiden statt. Das Aluminiumoxidsystem unterscheidet sich von den beiden anderen darin, dass dort der partiell heteromolekulare gegenüber dem vollständig heteromolekularen Austausch bevorzugt wird.
4. Die ODH von Propan läuft unter diesen Bedingungen nach einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus ab, wobei von der Sauerstoffmobilität des Festkörpers abhängt, welche Produkte (Propen oder CO/CO₂) gebildet werden. Eine geringe Sauerstoffmobilität begünstigt die selektive Bildung von Propen, bei einer hohen Mobilität entstehen dagegen eher die Produkte der Totaloxidation.
5. Die Aktivität der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide und Aluminiumoxide in dieser Reaktion ist ähnlich hoch, jedoch ist beim Aluminiumoxidsystem die Selektivität zum gewünschten Produkt Propen größer.
6. Die Sauerstoffmobilität und die Redoxaktivität des vanadiumdotierten Siliciumdioxids sind mit Abstand am niedrigsten, dafür ist aber die Selektivität zu Propen im Vergleich zu den anderen Systemen am höchsten.

3.2.2 Adsorptionsuntersuchungen unterschiedlicher Sondenmoleküle

Heterogen katalysierte Reaktionen wie die ODH von Propan beginnen fast immer mit der Adsorption der Edukte an der Katalysatoroberfläche. Deshalb beeinflusst neben der Sauerstoffmobilität auch die Art der auf der Festkörperoberfläche generierten Zentren wesentlich den Reaktionsverlauf. In der Regel erfolgt die Aktivierung von organischen Molekülen wie Propan oder Methanol an sauren Oberflächenzentren. Für die

Charakterisierung dieser sauren Oberflächenzentren durch Adsorptionsmessungen eignen sich unterschiedliche basische Sondenmoleküle (siehe auch Kapitel 2.4.2, Seite 23 ff.). Deren Basizität in der Gasphase wird hauptsächlich durch die Protonenaffinität der Verbindungen bestimmt und weniger durch das Dissoziationsverhalten in wässriger Lösung (siehe **Tabelle 12**). Dadurch ist Pyridin in der Gasphase eine stärkere Base als Ammoniak. Dieser Fakt und die hohe thermische Beständigkeit prädestinieren Pyridin daher als Sondenmolekül zur Detektion saurer Oberflächenzentren.

Tabelle 12: Basenkonstanten und Protonenaffinitäten (PA nach [163]) basischer Sondenmoleküle

Sondenmolekül	Base	konjugierte Säure	pK _B	PA kJ/mol
Piperidin	C ₅ H ₁₀ NH	C ₅ H ₁₀ NH ₂ ⁺	2,9	933
Ammoniak	NH ₃	NH ₄ ⁺	4,8	846
Pyridin	C ₅ H ₅ N	C ₅ H ₅ NH ⁺	8,8	912
Aceton	(CH ₃) ₂ C=O	(CH ₃) ₂ C=OH ⁺	21,2	816
Acetonitril	CH ₃ -C≡N	CH ₃ -C≡NH ⁺	24,4	783
Stickstoffmonoxid	NO	NOH ⁺	-	-
Kohlenstoffmonoxid	CO	COH ⁺	-	598

Pyridinadsorption – FTIR-Fotoakustik (Py-PAS)

In **Abbildung 28** auf Seite 78 sind die typischen Wechselwirkungen zwischen Pyridin und sauren Festkörperoberflächenzentren dargestellt. Spezies I veranschaulicht die Wechselwirkung mit einem Lewis-sauren Zentrum, Spezies II bis IV dagegen die Adsorption von Pyridin an Brønsted-sauren Zentren, wobei hier außerdem noch zwischen sehr schwachen (II), mittelstarken (III) (mit partiellem Protonentransfer) und sehr starken (IV) Brønsted Säure-Base-Wechselwirkungen unterschieden wird.

Beim Typ IV findet ein vollständiger Protonentransfer statt, welcher zur Protonierung des Pyridins und damit zur Bildung des Pyridiniumkations führt [163]. Die in Abhängigkeit von der Art der sauren Zentren gebildeten Pyridinspezies I bis IV weisen unterschiedliche Ringschwingungen auf, deren charakteristische Absorptionsmaxima mittels FTIR-Spektroskopie ermittelt werden können.

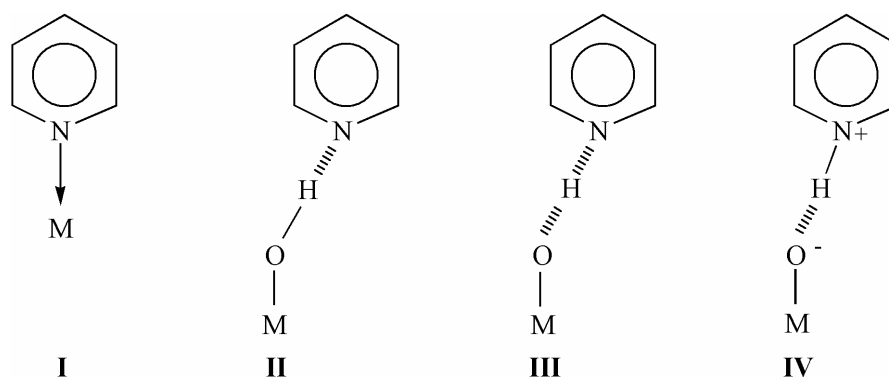


Abbildung 28: Adsorption von Pyridin an einem Lewis-Zentrum (I) und an Brønsted-Zentren (II-IV); M steht für Metallkationen

So werden Schwingungsbanden bei 1490, 1540 und 1640 cm^{-1} durch Pyridiniumionen erzeugt, die an Brønstedzentren (Oberflächen OH-Gruppen oder Wasser) gebunden sind (BPy). Nach der Nomenklatur von Kline und Turkevich [280] tragen sie die Bezeichnung 19a, 19b bzw. 8a. Die Banden bei 1445, 1490 und 1610 cm^{-1} werden koordinativ an Lewiszentren gebundenem Pyridin (LPy) zugeordnet, mit der Bezeichnung 19b, 19a bzw. 8a. Das bedeutet, dass die Schwingungsbande bei 1490 cm^{-1} sowohl Lewis-, als auch Brønstedzentren kennzeichnet und zur Unterscheidung eher die anderen Schwingungsbanden betrachtet werden müssen.

Je weiter die Schwingungsbande (LPy) 8a ($\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen verschoben ist, desto stärker ist die Acidität des detektierten Lewis-sauren Zentrums aufgrund der größeren Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Pyridins und dem Lewiszentrum als Elektronenpaarakzeptor [40, 161]. Nach den Arbeiten von Busca *et al.* ergibt sich folgende Abstufung für eine Auswahl an Metalloxiden [163]:

- $\text{ZrO}_2 \rightarrow 1606 \text{ cm}^{-1}$
- $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 1608 \text{ cm}^{-1}$
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 1625 \text{ cm}^{-1}$
- $\text{AlF}_3 \rightarrow 1627 \text{ cm}^{-1}$

Eigene Messungen am Zirkoniumdioxidsystem zeigen, dass das mittels Co-Präzipitation synthetisierte, undotierte Zirkoniumdioxid ausschließlich Lewis-saure Zentren besitzt, erkennbar an der höheren Intensität der Schwingungsbande bei 1445 cm^{-1} gegenüber der bei 1487 cm^{-1} und dem Fehlen der Bande bei 1537 cm^{-1} (**Abbildung 29 a**, Seite 79).

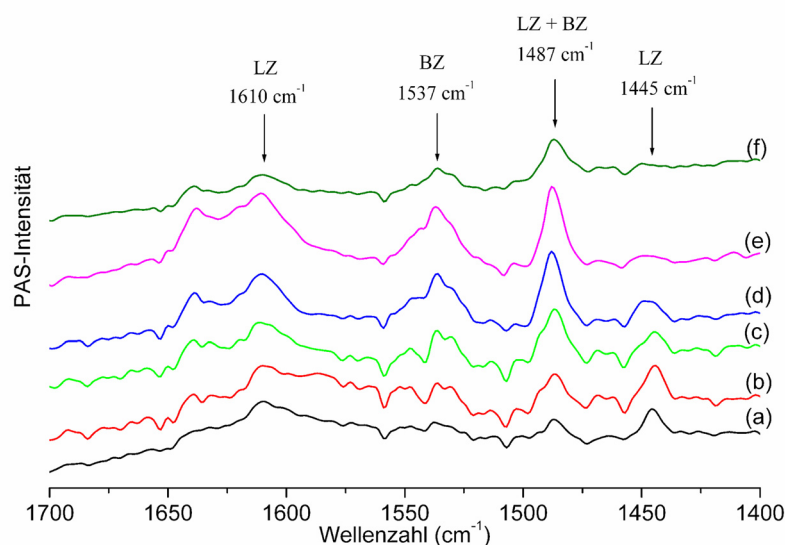


Abbildung 29: FTIR-Fotoakustik-Spektren der Pyridinadsorbatkomplexe am reinen ZrO_2 (a) und an den vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden mit 5 mol-% (b), 10 mol-% (c), 15 mol-% (d), 20 mol-% (e) und 25 mol-% (f) Vanadium

In Übereinstimmung mit Davis *et al.* [281] und Bentrup *et al.* [284] liegt die Bande 8a (Pyridin koordinativ an Lewis-Zentren gebunden) bei 1610 cm^{-1} , was für eine eher mittelstarke Lewis-Säure spricht. Mit dem Einbau von Vanadium in das Zirkoniumdioxidgitter sinken die Intensitäten der Schwingungsbanden bei 1445 cm^{-1} und die bei 1487 und 1537 cm^{-1} steigen kontinuierlich an. Durch die Vanadiumdotierung werden demnach die aciden Eigenschaften der Festkörperoberfläche verändert, d. h. die ursprünglich vorhandenen Lewis-sauren Zentren werden durch Brønsted-saure Zentren verdrängt. Bei einer Vanadiumkonzentration von 25 mol-% sind fast ausschließlich Brønstedzentren vorhanden.

Die Veränderung der sauren Oberflächeneigenschaften ist mit den bisherigen Ergebnissen zu den Zirkoniumdioxidsystemen korrelierbar. So findet durch den Vanadiumeinbau eine Phasenumwandlung des Zirkoniumdioxidgitters statt und außerdem wird bereits ab 5 mol-% Vanadiumgehalt ZrV_2O_7 gebildet. Das dadurch auch die Oberflächen der entsprechenden Feststoffe beeinflusst werden, zeigten bereits die Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffadsorption (siehe Kapitel 3.1.2, Seite 41). Offenbar führt eine steigende Vanadiumkonzentration zur Bildung von Vanadium-Zirkonium-Spezies mit Brønsted-sauren Eigenschaften.

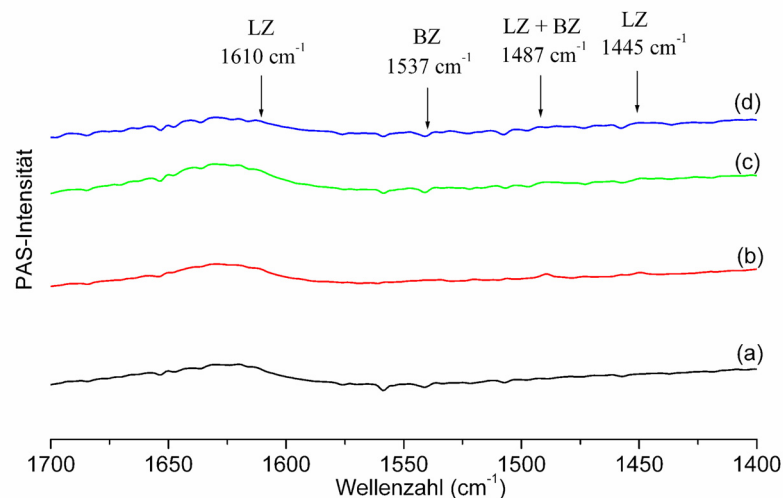


Abbildung 30: FTIR-Fotoakustik-Spektren der Pyridinadsorbatkomplexe am reinen SiO₂ (a) und an den vanadiumdotierten Siliciumdioxiden mit 5 mol-% (b), 15 mol-% (c) und 25 mol-% (d) Vanadium

Ein völlig anderes Bild ergibt sich beim vanadiumdotierten Siliciumdioxid. Undotiertes Siliciumdioxid besitzt weder Lewis- noch Brønsted-saure Oberflächenzentren (**Abbildung 30** a). Diese Eigenschaft ist bereits für andere, disperse Siliciumdioxide beschrieben [111, 282, 283].

Erstaunlicherweise führt eine Erhöhung des Vanadiumgehalts nicht zur Ausbildung saurer Zentren, auch nicht bei hohen Vanadiumkonzentrationen (25 mol-%). Die bisherigen experimentellen Ergebnisse zeigten eindeutig, dass alle vanadiumhaltigen Siliciumdioxide V₂O₅ enthalten. Dieses V₂O₅ sollte nach Busca *et al.* [41] mittelstarke bis starke Lewis- und Brønsted-saure Zentren besitzen und auch der Wert für 8a von 1608 cm⁻¹ in [163] deutet auf eine mittelstarke Lewissäure hin. Das Fehlen charakteristischer Schwingungsbanden in **Abbildung 30** kann bedeuten, dass einerseits keine sauren Zentren auf der Festkörperoberfläche vorhanden sind, bzw. die Wechselwirkungen zwischen Pyridin und den sauren Zentren sehr gering ist. Andererseits ist das Pyridinmolekül relativ groß und die Adsorption am Festkörper kann sterisch gehemmt sein. Da die Stickstoffadsorptionsmessungen ergaben, dass vanadiumhaltiges Siliciumdioxid eher Mikroporen besitzt, ist vorstellbar, dass das Pyridinmolekül nicht an die sauren Zentren gelangen konnte, um mit ihnen in Wechselwirkung zu treten. Aus diesem Grund sind alle synthetisierten, vanadiumhaltigen Metalloxide zusätzlich mittels Ammoniak-TPD untersucht worden (siehe Seite 83 ff.).

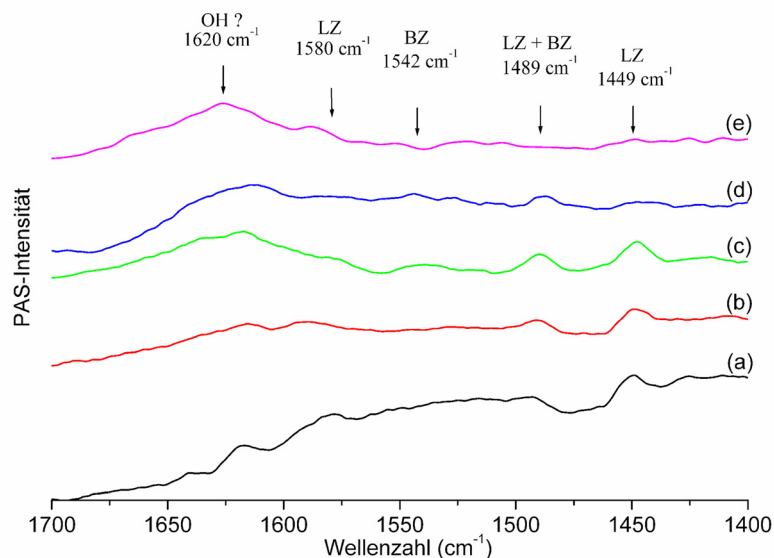


Abbildung 31: FTIR-Fotoakustik-Spektren der Pyridinadsorbatkomplexe am reinen $\text{AlO}(\text{OH})$ (a) und an den vanadiumdotierten Aluminiumoxiden mit 10 mol-% (b), 20 mol-% (c), 40 mol-% (d) Vanadium und reinem $\text{AlO}(\text{OH})$ ohne Pyridinzugabe (e)

Aus **Abbildung 31 a** geht hervor, dass reines $\text{AlO}(\text{OH})$ Lewis-saure Zentren besitzt, die allerdings relativ schwach sind (Schwingungsbande 8a liegt bei 1580 cm^{-1}). In Anlehnung an Arbeiten von Valente *et al.* [285] kann die Schwingungsbande bei ca. 1620 cm^{-1} nicht Lewis-sauren Zentren zugeordnet werden, da sie auch bei einer Probe ohne Pyridinzugabe vorhanden ist (**Abbildung 31 e**). Diese Schwingungsbande stammt wahrscheinlich von den in der $\text{AlO}(\text{OH})$ -Modifikation vorhandenen OH-Gruppen.

Eine Dotierung mit kleinen Vanadiumgehalten bis zu 10 mol-% (**Abbildung 31 b**) führt zu keiner signifikanten Veränderung der Pyridinadsorbatstrukturen. Aber auch beim Aluminiumoxidsystem werden - ähnlich wie beim Zirkoniumdioxidsystem - ab 20 mol-% Vanadium neben Lewis-sauren Zentren zusätzlich Brønsted-Zentren (19b , 1542 cm^{-1}) beobachtet. Die Probe VAIO 40 (**Abbildung 31 d**) enthält ausschließlich Brønsted-Zentren.

Mittels FTIR-Fotoakustik-Spektroskopie der Pyridinadsorbatkomplexe können zwar Aussagen zur Art der aciden Zentren getroffen werden, Anzahl und Stärke können allerdings nur abgeschätzt werden. Außerdem kann es bei der Adsorption von Pyridin als großem Sondenmolekül zu sterischen Hinderungen kommen. Aus diesen Gründen ist es wichtig, die gewonnen Aussagen durch weitere Untersuchungen zu bestätigen.

Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak – NH_3 -TPD

Dazu eignet sich beispielsweise die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak – die NH_3 -TPD. Ammoniak ist ein stark basisches Sondenmolekül (siehe **Tabelle 12**, Seite 77), das zudem sehr klein ist, sodass auch schwer zugängliche saure Zentren, z. B. in Mikroporen erreicht werden können. Nach dem HSAB-Konzept ist Ammoniak eine harte Base und kann mit harten Säuren wie Protonen von Hydroxylgruppen (Brønsted-saure Zentren) oder kleinen Metallkationen (Lewis-saure Zentren) in Wechselwirkungen treten. Anhand einer IR-spektroskopisch aufgenommenen NH -Schwingungsbande können die Desorptionsprofile in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt und somit Aussagen zu den Stärken von sauren Oberflächenzentren gemacht werden. Außerdem gibt die Menge an desorbiertem Ammoniak Aufschluss über die Konzentration, bzw. unter Berücksichtigung der spezifischen Oberflächen der Feststoffe, über die Zentrendichte der untersuchten Proben.

Die NH_3 -Desorptionsprofile der Zirkoniumdioxidphasen mit unterschiedlichen Vanadiumgehalten sind in **Abbildung 32** dargestellt und die dazugehörigen Zentrenkonzentrationen und -dichten in **Tabelle 13** auf Seite 83 aufgelistet. Am undotierten Zirkoniumdioxid wird ein breites NH_3 -Desorptionsprofil mit mehreren Maxima beobachtet. Hier befinden sich sowohl schwach saure Zentren (Desorptionstemperatur zwischen 170 und 200 °C) als auch stark saure Zentren (Desorptionstemperatur zwischen 300 und 500 °C) auf der Festkörperoberfläche, die mittels Pyridin-Fotoakustik als Lewis-saure Zentren identifiziert wurden.

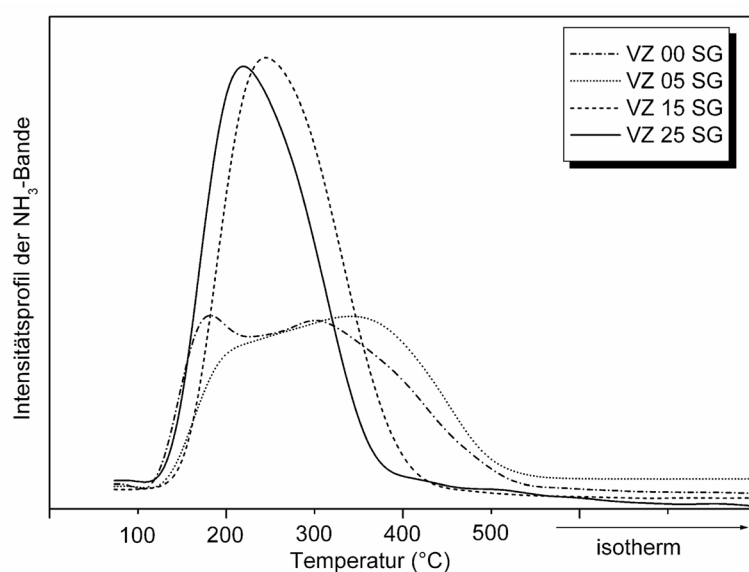


Abbildung 32: NH_3 -TPD-Profile von reinem ZrO_2 und vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden

Tabelle 13: Konzentration und Dichten saurer Zentren an vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden

Probe	V-Gehalt	S_{BET} m ² /g	Menge an desorbiertem NH ₃	
	mol-%		μmol/g	μmol/m ²
VZ 00 SG	0	34,2	109	3,19
VZ 05 SG	4,2	44,0	120	2,73
VZ 15 SG	14,5	65,9	151	2,29
VZ 25 SG	25,7	16,3	138	8,47

Die Dotierung mit 5 mol-% Vanadium führt zu einer leichten Verschiebung des Desorptionsprofils in einen höheren Temperaturbereich, es sind nun mehr starke, als schwache saure Zentren vorhanden. Das bedeutet, die Acidität der Oberflächenzentren ist insgesamt etwas größer.

Die Bestimmung der Menge an desorbiertem Ammoniak ergibt, dass die Zentrenkonzentration der Probe VZ 00 SG mit 109 μmol/g geringer ist, als die der Probe VZ 05 SG mit 120 μmol/g. Eine weitere Erhöhung der Vanadiumkonzentration im Zirkoniumdioxidgitter bewirkt eine Verringerung der Acidität. Das Maximum des Desorptionsprofils von der Probe VZ 15 SG liegt bei ca. 250 °C, das der Probe VZ 25 SG bei 220 °C, die Zentrenkonzentration ist allerdings mit 151 und 138 μmol/g höher als die der undotierten bzw. der VZ 05 SG-Probe. Die Verringerung der Temperaturen der Desorptionsmaxima mit Erhöhung des Vanadiumgehalts lässt sich auf die Bildung von ZrV₂O₇ zurückführen, da dieses praktisch keine Adsorptionsaffinität zu Ammoniak besitzt [167]. Die außergewöhnlich hohe Zentrendichte von 8,47 μmol/m² der Verbindung VZ 25 SG hängt damit zusammen, dass diese Probe eine sehr kleine spezifische Oberfläche (16,3 m²/g) besitzt.

Im Falle der vanadiumhaltigen Siliciumdioxide konnten mittels Pyridinadsorption keine sauren Zentren detektiert werden. Mit dem kleineren NH₃-Molekül könnten jedoch auch für Pyridin nicht zugängliche, eventuell trotzdem vorhandene saure Oberflächenzentren nachgewiesen werden. An der vanadiumfreien Siliciumdioxidprobe (VS 00 CP) war jedoch kein Ammoniak-Desorptionsprofil messbar, d. h. trotz ihrer hohen spezifischen Oberfläche besitzt diese Probe keine sauren Oberflächenzentren (siehe **Abbildung 33**, Seite 84). Diese Eigenschaft wurde auch an einem kommerziell hergestellten SiO₂ beobachtet [170].

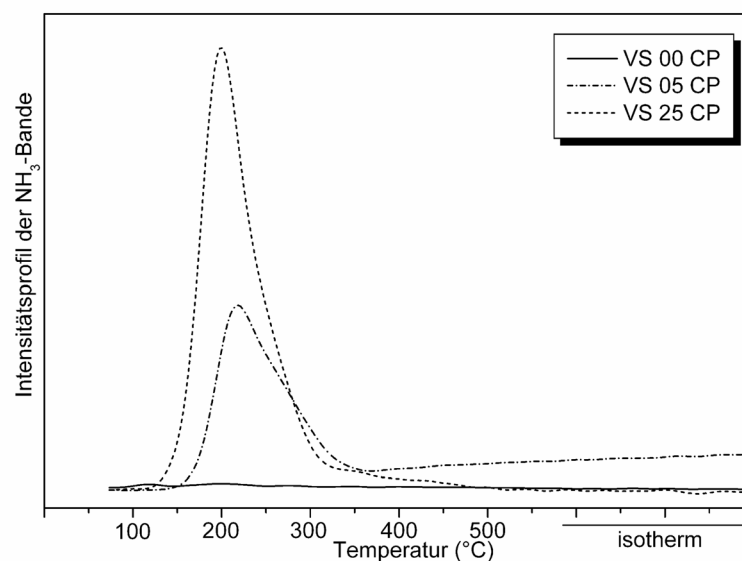


Abbildung 33: NH₃-TPD-Profile von reinem SiO₂ und den vanadiumhaltigen Siliciumdioxiden

Die vanadiumhaltigen Siliciumdioxidproben besitzen zwar von der Konzentration (107 und 187 $\mu\text{mol/g}$, siehe **Tabelle 14**) her saure Zentren in vergleichbaren Mengen wie die vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide, aber die Zentrenstärke ist geringer. Die Desorptionsmaxima liegen in einem Bereich von 220 bzw. 200 $^{\circ}\text{C}$, aber bereits ab 300 bis 350 $^{\circ}\text{C}$ ist die gesamte Menge an Ammoniak von der Oberfläche der Feststoffe desorbiert. Ähnlich wie bei siliciumgeträgerten Vanadiumkatalysatoren [251, 286] werden die sauren Zentren offenbar durch das bei der Synthese gebildete V_2O_5 verursacht. Deshalb sind der Temperaturbereich der Desorption der hier untersuchten Proben und damit die Stärke der Zentren gleich. Da dieses V_2O_5 nicht in das Gitter des Siliciumdioxids eingebaut wurde, ist der Unterschied bezüglich der Konzentrationen der sauren Zentren damit zu erklären, dass bei der Probe VS 25 CP wesentlich mehr V_2O_5 auf der Oberfläche des Wirtsgitters vorhanden ist, als bei der Probe VS 05 CP.

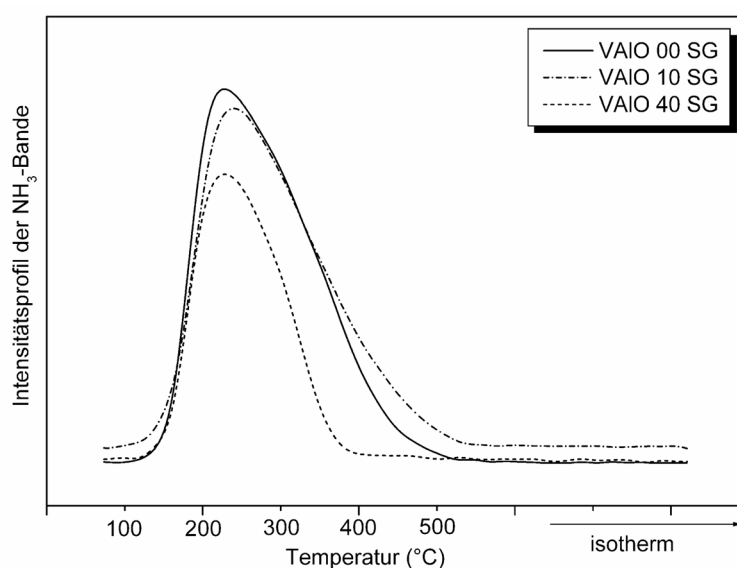
Tabelle 14: Konzentration und Dichten saurer Zentren an vanadiumhaltigen Siliciumdioxiden

Probe	V-Gehalt	S_{BET} m^2/g	Menge an desorbiertem NH ₃	
	mol-%		$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/m}^2$
VS 00 CP	0	594,7	0	0
VS 05 CP	7,1	26,5	107	4,04
VS 25 CP	24,4	16,5	187	11,33

Tabelle 15: Konzentration und Dichten saurer Zentren an vanadiumdotierten Aluminiumoxiden

Probe	V-Gehalt	S_{BET} m^2/g	Menge an desorbiertem NH_3	
	mol-%		$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/m}^2$
VAIO 00 SG	0	217,3	295	1,36
VAIO 10 SG	9,3	146,6	332	2,26
VAIO 40 SG	38,7	18,5	181	9,78

Die entsprechenden Aluminiumoxidverbindungen weisen eine höhere Konzentration an sauren Oberflächenzentren auf als die beiden anderen oxidischen Systeme, allerdings spiegelt sich dieser Effekt aufgrund der höheren spezifischen Oberflächen nicht in den Zentrendichten wider (**Tabelle 15**). Die mittels Pyridinadsorption detektierten Lewis-sauren (VAIO 00 SG und VAIO 10 SG) und Brønsted-sauren (VAIO 40 SG) Oberflächenzentren sind mittelstark bis schwach, ihre Desorptionsmaxima liegen bei 230-240 °C (**Abbildung 34**). Die Desorptionsprofile der Proben VAIO 00 SG und VAIO 10 SG sind sehr ähnlich, sie besitzen einen geringen Anteil an stark sauren Zentren, von denen Ammoniak erst in einem Temperaturbereich von 400 bis 500 °C desorbiert. Dieses Verhalten spricht für eine hohe Verteilung der Vanadiumoxidspezies und dass hauptsächlich das Wirtsgitter für die sauren Oberflächeneigenschaften verantwortlich ist. Wie bei den vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden führt eine weitere Erhöhung des Vanadiumgehalts zur Verringerung der Acidität.

**Abbildung 34:** NH_3 -TPD-Profile von reinem $\text{AlO}(\text{OH})$ und den vanadiumhaltigen Aluminiumoxiden

Bei der Probe VAIO 40 SG wird Ammoniak bereits bei 370°C vollständig von der Festkörperoberfläche desorbiert. Hier bestätigt sich ein, von den anderen Proben dieser Reihe, abweichendes Verhalten, dass schon bei den Untersuchungen der Tieftemperaturstickstoffadsorption beobachtet wurde. Offenbar liegen bei dieser sehr hohen Vanadiumkonzentration andere Vanadiumoxidspezies vor, weil diese große Menge Vanadium (40 mol-%) nicht vollständig in das $\text{AlO}(\text{OH})$ -Gitter eingebaut werden konnte.

Untersuchungen der Adsorbatstrukturen von Methanol mittels *in situ* FTIR-Spektroskopie

Die Pyridin-Fotoakustik und die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak liefern Hinweise über die Oberflächenacidität von Festkörpern. In vielen Fällen besteht ein Zusammenhang zwischen der Art, Anzahl und Stärke der aciden Zentren und der Eigenschaften in der Oxidationskatalyse. Um aber genauere Informationen über die Wechselwirkungen des bei der katalytischen Reaktion eingesetzten Kohlenwasserstoffs mit dem als Katalysator fungierenden Feststoff zu erhalten, ist es notwendig, *in situ* Adsorptionsuntersuchungen an ausgewählten vanadiumhaltigen Proben mit dem in der Katalyse eingesetzten organischen Ausgangsstoff vorzunehmen. Als Methode zur Bestimmung der Adsorbatstrukturen hat sich auch hier die FTIR-Spektroskopie durchgesetzt. Mithilfe spezieller *in situ* Techniken können Wechselwirkungen von gasförmigen Reaktanten mit Festkörperoberflächen unter ähnlichen Bedingungen untersucht werden, wie sie in der Katalyse vorliegen. Die Art der gebildeten Adsorbatspezies liefert Informationen darüber, ob die entsprechende katalytische Reaktion eher selektiv verläuft oder die Totaloxidation begünstigt ist. Auf diese Weise untersuchten beispielsweise Busca *et al.* die selektive Oxidation von Propan und anderen leichten Kohlenwasserstoffen an MgCr_2O_4 -Katalysatoren [174]. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Propanoxidation an diesen Katalysatoren Oberflächen-Propoxid-Spezies gebildet werden. Die Ausbildung dieser Spezies ist dabei der selektiv-bestimmende Reaktionsschritt, dem zwei Konkurrenzreaktionen folgen können:

1. eine Eliminierungsreaktion als Säure-Base-Schritt (unter Bildung von Propen),
2. eine Oxidation als reiner Redoxprozess (unter Bildung von Aceton)

Ein weiterer sowohl aus katalytischer Sicht als auch als Sondenmolekül interessanter organischer Reaktant ist Methanol, denn aufgrund seiner Molekülstruktur sollten die Wechselwirkungen mit dem Festkörper intensiver sein als im Falle des Propanes. Die hohe Anzahl an Selektivprodukten ergibt sich bei der Methanoloxidation aus der Vielzahl der

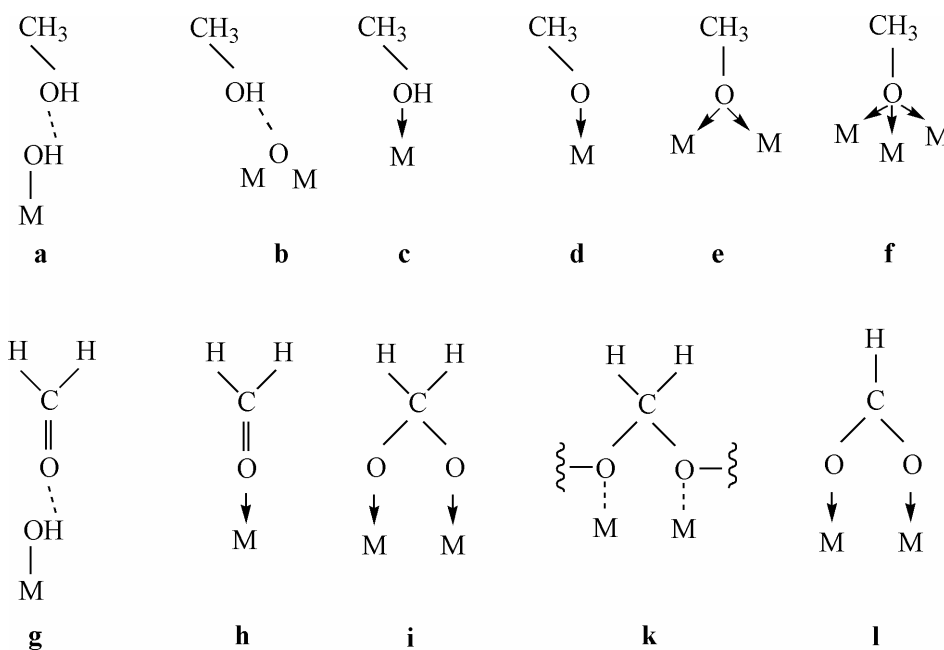


Abbildung 35: Strukturen unterschiedlicher bei der Methanoladsorption auftretender Adsorbatspezies

Adsorbatstrukturen, die durch Interaktionen des Methanolmoleküls und der bereits gebildeten Intermediate an der Katalysatoroberfläche ausgebildet werden können (**Abbildung 35**) [58].

Spezies (a) bis (c) sind undissoziierte Formen des Methanols, wobei (a) an einem Brønsted-sauren Zentrum, (b) an einem basischen Zentrum und (c) an einem Lewis-sauren Zentrum des Festkörpers adsorbiert ist. Diese Spezies sind charakterisiert durch breite Schwingungsbanden, die von den OH-Streck- bzw. Deformationsschwingungen, $\nu(\text{OH})$ ($3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) und $\delta(\text{OH})$ ($1480\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) herrühren und außerdem einer scharfen $\nu(\text{C-O})$ -Schwingungsbande um 1030 cm^{-1} . In den meisten Fällen liegen die Methanoladsorbatstrukturen allerdings in Form von Methoxygruppen (d bis f) vor. Sie sind charakterisiert durch mehrere starke Schwingungsbanden - sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch - in der Region der CH-Streck- und Deformationsschwingungen: $\nu_s(\text{CH}_3)$ ($\sim 2930\text{ cm}^{-1}$); $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ ($\sim 2970\text{ cm}^{-1}$); $\delta_s(\text{CH}_3)$ ($\sim 1445\text{ cm}^{-1}$); $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ ($\sim 1455\text{ cm}^{-1}$) sowie $2\delta_s(\text{CH}_3)$ ($\sim 2830\text{ cm}^{-1}$) [82].

Die adsorbierten Formen von Formaldehyd spiegeln die Spezies (g) und (h) wider, wobei im ersten Fall Formaldehyd an einem Brønsted-sauren Zentrum, im zweiten Fall koordinativ an einem Lewis-sauren Zentrum gebunden ist. In Abhängigkeit von der Adsorptionsart variiert die C=O-Streckschwingung in einem Bereich von 1750 bis 1650 cm^{-1} . An ionischen Metalloxiden kann Formaldehyd auch in Form von Dioxymethylen (i) adsorbiert sein, die

entsprechenden Schwingungsbanden der C-O-Streckschwingung sind im Bereich um 1200 bis 1000 cm^{-1} zu finden. Polymere Formen (k) entstehen immer dann, wenn relativ große Mengen an Formaldehyd mit dem Katalysator in Kontakt kommen. Die durch Readsorption von Formaldehyd gebildeten Formiatspezies (l) sind gekennzeichnet durch asymmetrische und symmetrische COO-Streckschwingungen in einem Frequenzbereich $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ (1600 bis 1550 cm^{-1}) und $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ (1380 bis 1300 cm^{-1}).

In erster Näherung reicht jedoch eine etwas einfachere Klassifizierung der adsorbierten Spezies aus. So wird eine Unterteilung in undissoziierte Methanoladsorbate an Lewis-sauren Oberflächen-Metallkationen (Spezies I mit 2960/2850 cm^{-1}) und dissoziierte Oberflächen-Methoxyspezies (Spezies II mit 2930/2830 cm^{-1}) vorgenommen [178]. Vergleichende Untersuchungen von Methanoladsorbatstrukturen und katalytischer Methanoloxidation haben ergeben, dass die Natur der Adsorbatspezies bestimmt, welches Selektivprodukt bei der selektiven Methanoloxidation gebildet wird [180, 287].

In **Abbildung 36** A sind die *in situ* FTIR-Spektren der Methanoladsorption an einem vanadiumdotierten Zirkoniumdioxid mit einem Vanadiumgehalt von 15 mol-% dargestellt. Das Grundspektrum der Probe (a) zeigt eine breite Schwingungsbande um 3550 cm^{-1} , die einer OH-Streckschwingung zuzuordnen ist. Diese Bande rührt offensichtlich von Oberflächen-OH-Gruppen her, die mittels Pyridin-Fotoakustik-Spektroskopie bereits als Brønsted-saure Zentren identifiziert wurden.

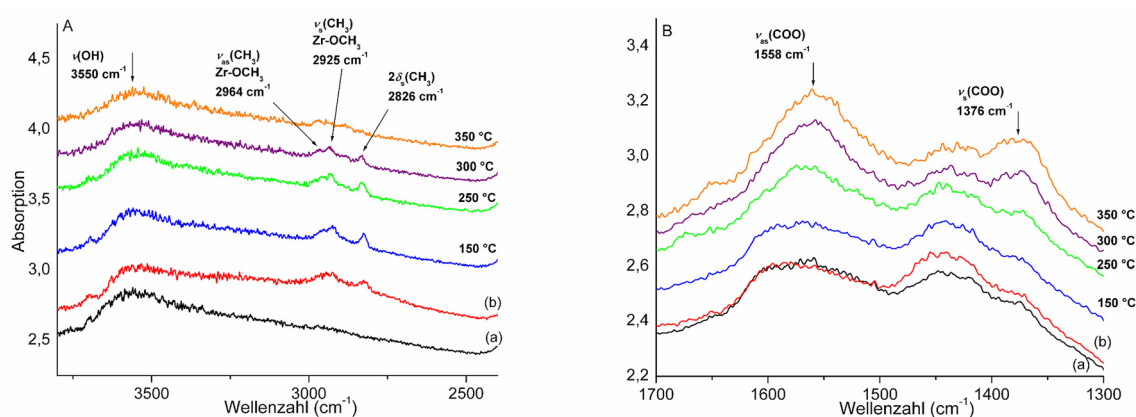


Abbildung 36: *In situ* FTIR-Spektren der Methanoladsorbatstrukturen an der Probe VZ 15 CP (A) und vergrößert dargestellt der Bereich der Formiatstrukturen (B); Spektrum (a) ist das Grundspektrum, (b) das Spektrum nach Methanolsättigung bei RT und alle weiteren entsprechen den Desorptionsspektren bei 150, 250, 300 und 350 °C

Nach der Beladung des vanadiumdotierten Zirkoniumdioxids mit Methanol bei Raumtemperatur entstehen weitere Schwingungsbanden bei 2964, 2925 und 2826 cm^{-1} , wobei an den geringen Intensitäten zu erkennen ist, dass die Adsorption offenbar sehr schwach ist. Die beiden letzteren Banden entsprechen dissoziierten Oberflächen-Methoxyspezies, $-\text{OCH}_3$ (Spezies II), die möglicherweise durch Wechselwirkungen des Protons vom Methanol mit basischen Oberflächenzentren des Feststoffs und anschließender Adsorption von $-\text{OCH}_3$ an Metallkationen, gebildet wurden. Nach Bell *et al.* [288] deuten die Schwingungsfrequenzen von 2925 und 2964 cm^{-1} auf die symmetrischen $\nu_s(\text{CH}_3)$ bzw. asymmetrischen $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ Streckschwingungen eines Zr-OCH_3 -Adsorbates hin. Aufgrund der niedrigeren schwingenden Atommassen im Falle der entsprechenden V-OCH_3 -Adsorbate wären deren Schwingungsfrequenzen zu etwas höheren Werten (2929 und 2975 cm^{-1}) verschoben [288]. Demnach stammen die für die Adsorption von Methanol genutzten basischen Oberflächenzentren vom Zirkoniumdioxid-Wirtsgitter. Wie aus **Abbildung 36 A** und **B** hervorgeht, werden mit steigender Temperatur die Intensitäten der adsorbierten Methoxyspezies geringer, wobei zunehmend Formiate mit den entsprechenden Schwingungsbanden $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1558 cm^{-1} und $\nu_s(\text{COO})$ 1376 cm^{-1} gebildet werden.

Die Formiatbildung wird auf die Adsorption von bereits gebildetem Formaldehyd zurückgeführt [82], d. h. bei erhöhter Temperatur reagieren die adsorbierten Methoxyspezies an der Festkörperoberfläche zu Formaldehyd, wobei ein Proton des Aldehyds ebenfalls mit der basischen Oberfläche des Feststoffs in Wechselwirkung tritt und schließlich Formiate gebildet werden.

Die vanadiumhaltigen Siliciumdioxide zeigen ein etwas anderes Verhalten in der Methanoladsorption. Die breite Schwingungsbande im Bereich von 3750 bis 3400 cm^{-1} im Spektrum der Probe VS 05 CP (**Abbildung 37 A**, Seite 90) wird einer OH-Streckschwingung zugeordnet, d. h. die mittels Ammoniak-TPD ermittelten sauren Zentren sind offenbar Brønsted-saure Zentren. Im Gegensatz zum vanadiumdotierten Zirkoniumdioxid werden am vanadiumhaltigen Siliciumdioxid (VS 05 CP) sowohl die Si-OCH_3 -Adsorbate als auch die entsprechenden V-OCH_3 -Adsorbate beobachtet. Die Kombination der Schwingungsfrequenzen der Si-OCH_3 -Adsorbate 2955/2853 cm^{-1} deuten eher auf Spezies I der oben beschriebenen Klassifizierung, die der V-OCH_3 -Adsorbate 2928/2829 cm^{-1} dementsprechend auf Spezies II hin.

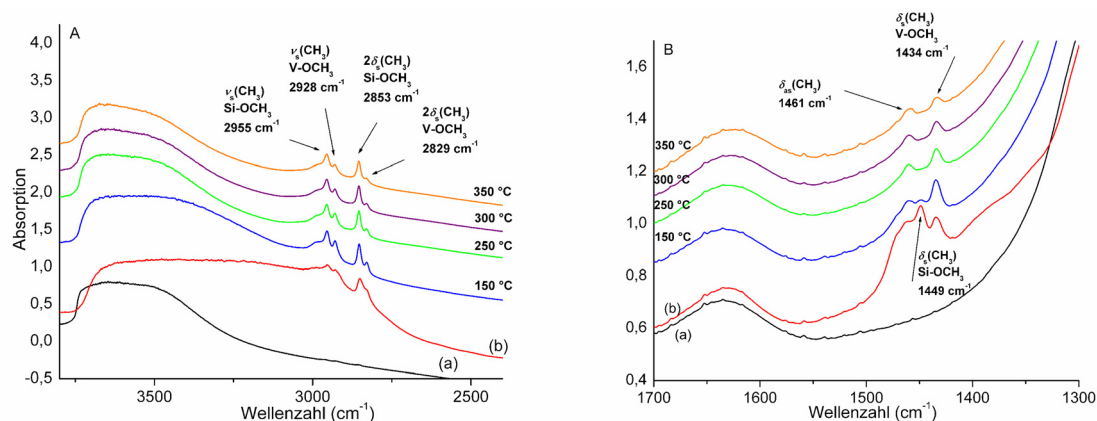


Abbildung 37: *In situ* FTIR-Spektren der Methanoladsorbatstrukturen an der Probe VS 05 CP (A) und vergrößert dargestellt der Bereich der Deformationsschwingungen (B); Spektrum (a) ist das Grundspektrum, (b) das Spektrum nach Methanolsättigung bei RT und alle weiteren entsprechen den Desorptionsspektren bei 150, 250, 300 und 350 °C

Das würde bedeuten, dass die vanadiumhaltigen Siliciumdioxide sowohl Lewis-saure, als auch basische Oberflächenzentren besitzen, die stärker sind als die der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide, da sie bis zu einer Temperatur von 350 °C stabil sind. Die Ergebnisse zeigen, dass die Klassifizierung in Spezies I und II nicht in jedem Fall zur Identifizierung der Oberflächenzustände geeignet ist, denn es ist eher unwahrscheinlich, dass Siliciumdioxid bevorzugt Lewis-saure Oberflächenzentren ausbildet. So kann die Verschiebung der Schwingungsfrequenzen auch - wie im Falle der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide - von den unterschiedlichen schwingenden Atommassen (Si-OCH₃ und V-OCH₃) herrühren. Eine dritte Möglichkeit besteht darin, dass es sich bei den hier detektierten Spezies I nur um physisorbiertes Methanol handelt [289, 290], wobei dieses normalerweise bei höheren Temperaturen vom Festkörper desorbieren sollte [291, 292].

Durch Anwendung verschiedener Techniken zur Klärung des Adsorptionsverhaltens (Pyridin-Fotoakustik, Ammoniak-TPD und Methanoladsorption) wurde nachgewiesen, dass sich in Abhängigkeit vom Wirtsgitter und von der Vanadiumkonzentration unterschiedliche Oberflächenzentren bei den vanadiumhaltigen Metalloxiden ausbilden. Der Vergleich des Adsorptionsverhaltens der verschiedenen vanadiumhaltigen Oxide (**Tabelle 16** auf Seite 91) zeigt, dass sich die Acidität der vanadiumdotierten Zirkonoxide und Aluminiumoxide qualitativ nur geringfügig unterscheidet. Beide Probenserien weisen bei kleinen Vanadiumgehalten mittelstarke bis starke Lewis- und Brønsted-saure Zentren auf, bei hohen

Tabelle 16: Adsorptionsverhalten vanadiumhaltiger Metalloxide in Abhängigkeit vom Wirtsgitter und von der Vanadiumkonzentration

V-MeO _x	V-Gehalt	Art der Zentren ^{a)}	Konz. der Zentren	Stärke der Zentren ^{b)}	Methanol-adsorption
Wirtsgitter	mol-%	Py-PAS	NH ₃ -TPD		
ZrO ₂	5-10	LZ + BZ	~120 µmol/g	m-st	-
	15-25	BZ	~140 µmol/g	s	OH-Gruppen, Adsorbatspezies II, Formiate
SiO ₂	5	keine	~110 µmol/g	s-m	OH-Gruppen, Adsorbatspezies II, keine Formiate
	15-25	keine	~190 µmol/g	s	-
AlO(OH)	10-20	LZ + BZ	~300 µmol/g	m-st	-
	40	BZ	180 µmol/g	s	-

^{a)} LZ – Lewis- und BZ – Brønsted-saures Zentrum; ^{b)} st – stark, m – mittelstark und s – schwach

Vanadiumgehalten dagegen ausschließlich relativ schwache Brønsted-saure Zentren. Im Gegensatz dazu findet man beim Siliciumdioxidsystem nur mittels NH₃-TPD schwache bis mittelstarke saure Zentren, die aus der Bildung von V₂O₅ auf der Oberfläche des Wirtsgitters resultieren.

Auch in der Methanoladsorption unterscheiden sich die vanadiumhaltigen Siliciumdioxide von den vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden. Zwar findet man an beiden Systemen OH-Gruppen und Oberflächenmethoxyspezies vom Typ II. Beim Zirkoniumdioxidsystem desorbieren diese Spezies jedoch oberhalb 300 °C, während sie an der Oberfläche von vanadiumhaltigem Siliciumdioxid auch bei 350 °C noch gebunden sind. Dafür wurden am Siliciumdioxidsystem keine Formiate detektiert, was ein Anzeichen dafür ist, dass eventuell gebildetes Formaldehyd nicht readsorbiert wird. Dadurch sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass an vanadiumhaltigen Siliciumoxiden Methanol vollständig zu Kohlenstoffoxiden oxidiert wird.

3.3 Vanadiumdotierte Metalloxide - Zusammenfassung

Die synthetisierten vanadiumdotierten Metalloxide sind mit unterschiedlichen Volumen- und Oberflächenanalysenmethoden charakterisiert worden. Dabei sollte untersucht werden, in welcher Art und Weise die strukturellen- und Oberflächeneigenschaften der Festkörper durch den Vanadiumgehalt und durch eine Variation des Wirtsgitters beeinflusst werden können.

Durch Nutzung alternativer Synthesemethoden bei der Präparation der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide ist es gelungen, Vanadium zumindest teilweise in das Zirkoniumdioxidgitter einzubauen. Ein erster Anhaltspunkt dafür ist die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesene Phasenumwandlung des Zirkoniumdioxids von der stabilen monoklinen zur metastabilen tetragonalen Modifikation durch die Vanadiumdotierung, wobei ramanspektroskopisch Anteile von ZrV_2O_7 detektiert wurden. Unterstützt werden diese Resultate durch ^{51}V -MAS-NMR-Untersuchungen. Die entsprechenden Spektren zeigten vier Signale, die auf Vanadiumspezies der Oxidationsstufe V hinweisen. Ein Signal konnte aufgrund seiner isotropen chemischen Verschiebung ZrV_2O_7 zugeordnet werden. Die anderen drei Signale deuten auf mehr oder weniger stark verzerrte tetraedrisch koordinierte Vanadiumspezies hin, die keiner separaten kristallinen Verbindung zuzuordnen waren, was wiederum auf einen Einbau in das Zirkoniumdioxidgitter spricht. Die spezifischen Oberflächen und die Porengrößenverteilung wurden durch den Vanadiumgehalt nur unwesentlich beeinflusst, es liegen in den meisten Fällen zylinderförmige Mesoporen vor. Einen größeren Einfluss hatte eine Abwandlung der Synthesemethode Co-Präzipitation durch einen Lösungsmittelwechsel. Nach dieser Behandlung wurden makroporöse Feststoffe erhalten. Die Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität der im Zirkoniumdioxid befindlichen Vanadiumoxidspezies ist relativ hoch, ab 15 mol-% Vanadium findet der Austausch nach einem vollständig heteromolekularen Mechanismus statt. Die ODH von Propan unter TPIE-Bedingungen läuft unter Beteiligung von Gittersauerstoff ab, es werden allerdings nur geringe Mengen Propen gebildet. Auf der Oberfläche der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide befinden sich bei kleinen Vanadiumgehalten (5-10 mol-%) mittelstarke bis starke Lewis- und Brønsted-saure Zentren, bei hohen Vanadiumgehalten (15-25 mol-%) ausschließlich relativ schwache Brønsted-saure Zentren. In der Untersuchung der Methanoladsorbatstrukturen wurden Adsorbatspezies des Typs II (dissoziierte Oberflächenmethoxyspezies) identifiziert, d. h. die Methanoladsorption findet an den basischen Zentren des Zirkoniumdioxids statt und die Zentren der Vanadiumoxidspezies spielen hier eine

untergeordnete Rolle. Außerdem wurden Formiatspezies nachgewiesen, die sich durch Readsorption von Formaldehyd an der basischen Oberfläche bildeten.

Eine hohe Dispersion der Vanadiumoxidspezies im Wirtsgitter ist ebenfalls bei der Synthese der vanadiumdotierten Aluminiumoxide gelungen. Die Proben sind röntgenamorph und auch die Anwendung unterschiedlicher spektroskopischer Methoden lieferte im Gegensatz zu den vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden keine Hinweise auf kristalline Anteile von Vanadiumverbindungen. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den entsprechenden Zirkoniumdioxiden besteht darin, dass sich die Vanadiumspezies in den entsprechenden Aluminiumoxiden nachweislich in der Oxidationsstufe IV befinden (ESR-Spektroskopie und fehlendes ^{51}V -NMR-Signal). Diese Vanadiumoxidspezies sind offenbar für das interessante Verhalten im temperaturprogrammierten Sauerstoffisotopenaustausch verantwortlich. So tauschen die vanadiumdotierten Aluminiumoxide zuerst nach einem partiell heteromolekularen Mechanismus aus und bei hohen Temperaturen (545 °C) findet gleichzeitig ein vollständig heteromolekularer Austauschprozess statt. Trotz der bisher diskutierten Unterschiede sind die detektierten sauren Oberflächenzentren von der Art und Stärke mit denen der entsprechenden Zirkoniumdioxide vergleichbar, nur ihre Konzentration ist wesentlich höher.

Ein völlig anderes Verhalten zeigen die vanadiumhaltigen Siliciumdioxide. Hier war es nicht möglich, Vanadium in das Siliciumdioxidgitter einzubauen. Selbst bei geringen Vanadiumkonzentrationen (5 mol-%) wurde V_2O_5 gebildet, welches zu einer extremen Schrumpfung der spezifischen Oberfläche des Siliciumdioxids führte. Dieses, auf der Oberfläche des Siliciumdioxids befindliche V_2O_5 bestimmt die Volumen- und Oberflächeneigenschaften dieser Feststoffe. So sind die Sauerstoffmobilität dieser Verbindungen und die Aktivität in der ODH von Propan unter TPIE-Bedingungen sehr gering. Mittels Pyridin-Fotoakustik-Spektroskopie konnten keine sauren Zentren detektiert werden, offenbar ist die Adsorption von Pyridin aufgrund der geringen Porengröße der vanadiumhaltigen Siliciumdioxide sterisch behindert. Die Ammoniak-TPD hat ergeben, dass trotzdem schwache bis mittelstarke saure Zentren vorhanden sind, die offenbar vom auf der Oberfläche befindlichen kristallinen V_2O_5 herrühren. Bei der Methanoladsorption wurden keine Formiate gefunden, weil gebildetes Formaldehyd nicht wieder an der Festkörperoberfläche der vanadiumhaltigen Siliciumdioxide readsorbiert wird und demzufolge nicht weiter oxidiert werden kann.

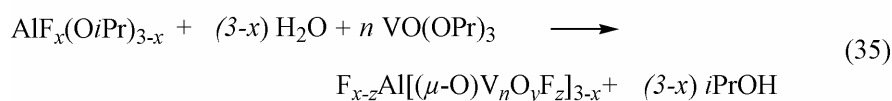
4 Vanadiumdotiertes Aluminiumoxofluorid

4.1 Synthese

Bei den bisher betrachteten oxidischen Wirtsgittern ist es nur in der $\text{AlO}(\text{OH})$ -Matrix gelungen, Vanadium in einer hohen Dispersion im Festkörper zu verteilen, ohne V_2O_5 oder die entsprechenden Aluminiumvanadate zu bilden. Obwohl die elektronischen Eigenschaften der generierten Vanadiumspezies im Aluminiumoxid (Oxidationszustand des Vanadiums IV) anders sind als im Zirkoniumdioxid (Oxidationszustand des Vanadiums V), werden auf den Festkörperoberflächen Zentren ähnlicher Acidität ausgebildet. In beiden Fällen sind bei kleinen Vanadiumgehalten Lewis- und Brønstedzentren, bei höheren Vanadiumkonzentrationen ausschließlich Brønstedzentren vorhanden. Da der Einfluss der Art und der Stärke der sauren Zentren auf katalytische Eigenschaften immer noch Gegenstand kontroverser Diskussionen ist [32, 33, 35], muss getestet werden, ob vanadiumhaltige Festkörper mit ausschließlich Lewis-sauren Zentren präpariert werden können. Daraus würde die Möglichkeit zur Klärung der Wirkung Brønsted- bzw. Lewis-saurer Zentren auf die Aktivität und Selektivität partieller Oxidationsreaktionen erwachsen. Starke Lewis-Säuren wie SbF_5 , AlCl_3 und Aluminiumchlorofluorid (ACF) [293] sind außerordentlich hygroskopisch, leicht flüchtig und daher in der heterogenen Katalyse schwer zu handhaben. Beim $\beta\text{-AlF}_3$ und $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ [294], beides bekanntermaßen Lewis-Säuren, ist dieser Effekt bei Weitem nicht so stark ausgeprägt. Allerdings tendieren diese Verbindungen dazu, kristalline Strukturen mit relativ geringen spezifischen Oberflächen auszubilden. Aus diesem Grund wurde zur Darstellung der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride eine neue Synthesetechnik angewendet, die ursprünglich dazu diente, oberflächenreiches, stark Lewis-saures AlF_3 mit einer hochgradigen Störung im Gitter zu präparieren [295]. Dieses

Aluminiumfluorid wird im Weiteren als HS-AlF₃ (HS steht dabei für **H**igh **S**urface) bezeichnet.

Bei der neuartigen Synthese von HS-AlF₃ (siehe auch Kapitel 7.4, Seite 137) geht man von Aluminiumtriisopropoxid Al(O*i*Pr)₃ in Isopropanol aus. Diese Lösung wird anschließend mit HF in Diethylether fluoriert, sodass die Präparation unter vollständigem Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt werden kann. Beim Einsatz von HF im Verhältnis zu Al(O*i*Pr)₃ im Unterschuss, findet keine vollständige Fluorierung statt. Der erhaltene Precursor enthält dann noch Al-O*i*Pr-Gruppen, die als Ankergruppen für eine weitere Funktionalisierung dienen. Auf diese Weise wurden in einem ersten Sol-Gel-Schritt AlF_x(O*i*Pr)_{3-x} Precursoren synthetisiert (Gleichung 34), welche in einem zweiten Schritt mit der entsprechenden Vanadiumkomponente (VO(OPr)₃) modifiziert wurden (Gleichung 35). Die Zugabe einer stöchiometrischen Menge Wasser (bezogen auf die restliche Menge an O*i*Pr-Gruppen im Aluminiumalkoxidgel) leitet die Hydrolyse bzw. Kondensation zwischen dem AlF_x(O*i*Pr)_{3-x} und dem Vanadiumalkoxid ein.



Die nachfolgende Calcinierung unter milden Bedingungen (350 °C) dient der Entfernung von überschüssigem Lösungsmittel, Wasser und anderen Rückständen und letztlich zu einer Weiterführung der bei der Synthese eingeleiteten Kondensationsreaktionen. Durch die bewusst eingestellten niedrigen Temperaturen bildeten sich dabei vanadiumdotierte Aluminiumoxofluoride mit hohen spezifischen Oberflächen (150 bis 200 m²/g). Im Vergleich dazu liegen die Oberflächen klassischer Aluminiumfluoride bzw. -oxofluoride zwischen 10 und 30 m²/g [294].

Probenbezeichnung: **VAIF 00 SG** bis **VAIF 25 SG** (**VAIF** bedeutet vanadiumdotiertes Aluminiumoxofluorid, **00** bis **25** gibt den prozentualen Stoffmengenanteil von Vanadium an und **SG** bedeutet Sol-Gel-Methode)

Durch Anwendung dieser Sol-Gel-Technik werden neben Al-O-V- zusätzlich Al-F-V-Brücken gebildet, sodass eine optimale Dispersion des Vanadiums in der Aluminiumoxofluoridmatrix ermöglicht werden sollte.

In Anlehnung an Ergebnisse zum HS- AlF_3 [296] kann für die synthetisierten vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride folgendes Strukturmodell abgeleitet werden:

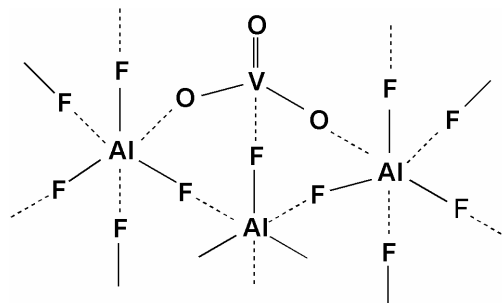


Abbildung 38: Strukturmodell für vanadiumdotierte Aluminiumoxofluoride

4.2 Eigenschaften der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride

Eine Reihe vanadiumdotierter Aluminiumoxofluoride (AlF_xO_y) mit Vanadiumgehalten zwischen 0 und 25 mol-% wurden präpariert und zunächst mit den üblichen Standardmethoden untersucht. Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen, dass sowohl die undotierte als auch sämtliche vanadiumdotierten Proben vollständig röntgenamorph sind. Erst bei höheren Calcinierungstemperaturen (500 °C) werden Reflexe von $\beta\text{-AlF}_3$ beobachtet.

Analyse der chemischen Zusammensetzung

Neben den Kohlenstoff-, den Aluminium- und den Vanadiumgehalten wurde bei dieser Versuchsreihe auch der Fluoridgehalt mit der *Seel*-Methode [297] bestimmt (siehe auch Kapitel 7.5, Seite 140). Daraus ergibt sich die in **Tabelle 17** auf Seite 97 angegebene chemische Zusammensetzung der amorphen Festkörper. Die Kohlenstoffgehalte der Proben liegen zwischen 0,1 und 0,7 %, d. h. trotz der relativ milden Calcinierungsbedingungen konnte fast das gesamte organische Ausgangsmaterial umgesetzt werden. Die Analysen der Metall- und Fluoridgehalte ergeben für das undotierte Aluminiumoxofluorid (VAIF 00 SG) ein Stoffmengenverhältnis Al : F von 1 : 2,12. Bei den vanadiumdotierten Verbindungen schwankt das Verhältnis der Summe der Metalle (Al und V) zu den Fluoridionen zwischen 1 : 1,94 und 1 : 2,23. Unter Anwendung der oben beschriebenen neuen Sol-Gel-Methode konnten demnach Aluminiumoxofluoridphasen mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung, aber unterschiedlichen Vanadiumgehalten präpariert werden [298].

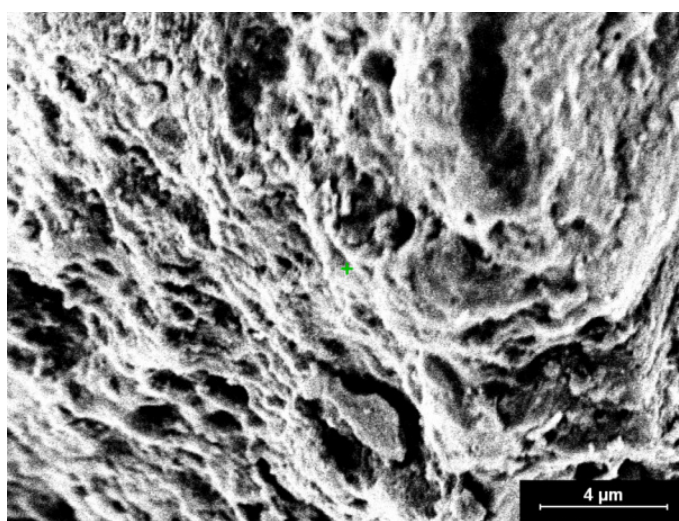
Tabelle 17: Zusammensetzung und Röntgenphasenanalyse vanadiumdotierter Aluminiumoxofluoride

Probe	C-Gehalt %	Zusammensetzung ^{*)}	XRD
VAIF 00 SG	0,51	$\text{AlF}_{2,12}\text{O}_{0,43}$	a
VAIF 05 SG	0,74	$\text{AlV}_{0,04}\text{F}_{2,02}\text{O}_{0,56}$	a
VAIF 10 SG	0,59	$\text{AlV}_{0,09}\text{F}_{2,42}\text{O}_{0,44}$	a
VAIF 15 SG	0,61	$\text{AlV}_{0,14}\text{F}_{2,47}\text{O}_{0,55}$	a
VAIF 20 SG	0,56	$\text{AlV}_{0,22}\text{F}_{2,53}\text{O}_{0,58}$	a
VAIF 25 SG	0,11	$\text{AlV}_{0,31}\text{F}_{2,81}\text{O}_{0,62}$	a

a: amorphe Phasen; ^{*)} die Al- und V-Gehalte wurden mittels ICP/OES, der F-Gehalt mit der *Seel*-Methode und die Kohlenstoffgehalte mittels CHN-Analyse bestimmt

SEM/EDX:

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (SEM) liefern Aussagen zur Morphologie und Partikelgröße eines vanadiumdotierten Aluminiumoxofluorids im Vergleich zum undotierten HS- AlF_3 . Undotiertes HS- AlF_3 besitzt eine schwammartige Oberfläche mit einer Vielzahl von Poren (**Abbildung 39**). Selbst bei einer 5000-fachen Vergrößerung ist keine ausgeprägte Kornstruktur zu erkennen.

**Abbildung 39:** SEM-Aufnahme eines undotierten HS- AlF_3

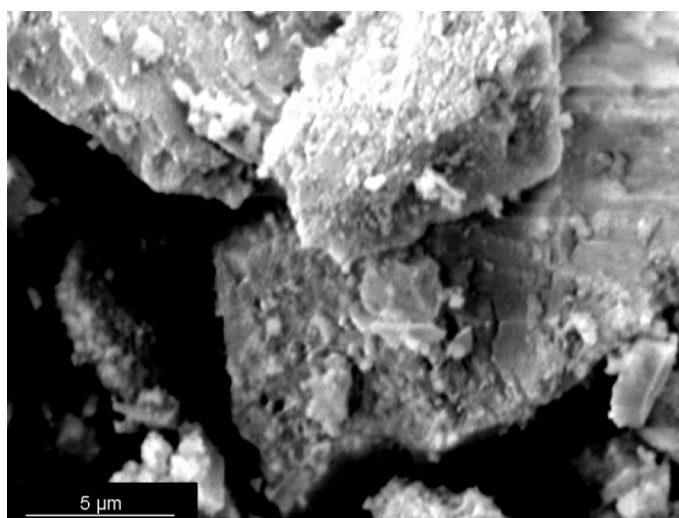


Abbildung 40: SEM-Aufnahme der Probe VAIF 10 SG

Die Vanadiumdotierung führt jedoch zur Ausbildung einer eher körnigen Oberflächenstruktur (**Abbildung 40**), wobei die Korngrößen relativ klein sind. Die EDX-Analyse an verschiedenen Orten der körnigen Oberfläche ergab, dass die Zusammensetzung überall fast identisch ist, sodass von einer relativ homogenen Verteilung der Vanadiumoxidspezies in der Aluminiumoxofluoridmatix ausgegangen werden kann (**Tabelle 18**). Die chemische Analyse lieferte für die hier charakterisierte Probe eine Zusammensetzung von Al = 31,9, V = 5,3, F = 54,47 und O = 8,3 Gew.-%. Die Abweichung der Analysenwerte zwischen den unterschiedlich angewendeten Methoden sind dadurch bedingt, dass die chemische Analyse den gesamten Festkörper erfasst, die EDX-Analyse dagegen nur den Bereich nahe der Festkörperoberfläche.

Tabelle 18: Zusammensetzung der Probe VAIF 10 SG mittels EDX bestimmt

Zusammensetzung (Gew.-%)			
Al	V	F	O
28,61	3,47	57,87	10,04
29,38	3,95	55,58	11,09
28,21	2,90	57,40	11,48
27,55	3,09	57,48	11,87
28,37	3,89	56,43	11,29

Ramanspektroskopie und FTIR-Spektroskopie:

Mit ramanspektroskopische Untersuchungen konnten keine Vanadiumspezies nachgewiesen werden, was ein weiteres Anzeichen dafür ist, dass diese fein verteilt im Aluminiumoxofluorid vorliegen, ohne dass Aluminiumvanadate bzw. V_2O_5 gebildet wurden. Da auch Röntgenbeugungsuntersuchungen keine Hinweise auf eventuell vorhandene kristalline Nebenphasen lieferten, müssen zusätzliche spektroskopische Analysemethoden wie die FTIR-, ^{51}V -MAS-NMR- und ESR-Spektroskopie eingesetzt werden, um aufschlussreiche Informationen zum Oxidationszustand und zur Koordination der im Aluminiumoxofluorid befindlichen Vanadiumspezies zu erhalten.

In **Abbildung 41** sind die FTIR-Spektren der Proben VAIF 10 SG und VAIF 25 SG im Vergleich zu den reinen Oxiden V_2O_5 , V_2O_4 und V_2O_3 dargestellt. Zusätzlich wurde das Spektrum der Probe VAIF 10 SG-500 °C aufgenommen, um zu untersuchen, ob eine Erhöhung der Calciniertemperatur auf 500 °C auch die Vanadiumkoordination beeinflusst. Die charakteristische, scharfe Schwingungsbande um 1022 cm^{-1} im Spektrum des reinen Vanadiumoxids (a) wird hervorgerufen durch die sehr kurze, terminale V=O-Bindung im V_2O_5 .

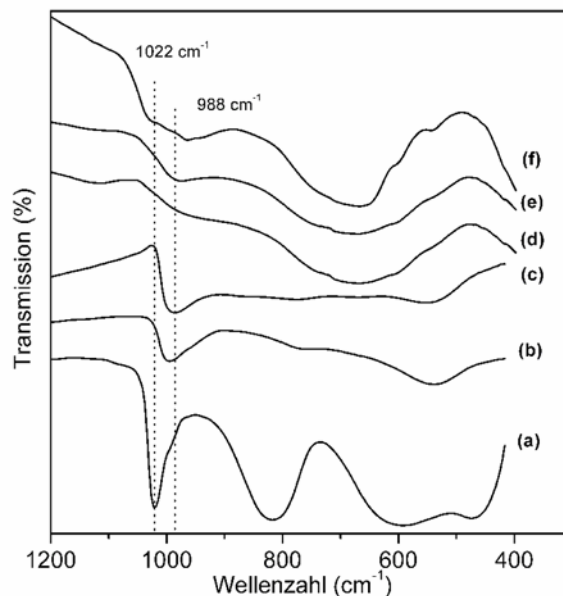


Abbildung 41: FTIR-Spektren von V_2O_5 (a), V_2O_4 (b), V_2O_3 (c), VAIF 10 SG (d), VAIF 25 SG (e) und VAIF 10 SG-500 °C (f)

Eine Verringerung der Oxidationsstufe des Vanadiums führt dazu, dass diese Bande schwächer wird und sich zu tieferen Wellenzahlen verschiebt. Der Grund dafür besteht in der Abnahme der V=O-Bindungsstärke, da sich der Radius des Vanadiums mit Verringerung des Oxidationszustands erhöht. Die resultierenden Schwingungsbanden der terminalen V=O-Bindung befinden sich aus diesem Grund im V_2O_4 in einem Wellenzahlenbereich von 995 cm^{-1} (Spektrum b) und für V_2O_3 in einem Bereich von 980 cm^{-1} (Spektrum c) [299].

Die V=O-Schwingungsbande der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride (Spektren d und e) werden in einem Frequenzbereich von 988 cm^{-1} beobachtet, wobei das Signal mit steigender Vanadiumkonzentration etwas schärfer wird. Betrachtet man den Wellenzahlenbereich und die Schärfe der Banden, ist es wahrscheinlich, dass die dispersen Vanadiumspezies, auch bei höheren Vanadiumgehalten im Oxidationszustand IV und/oder III in der amorphen Aluminiumoxofluoridmatrix vorliegen. Auf jeden Fall können kristalline V_2O_5 -Phasen ausgeschlossen werden. Die sehr breiten Schwingungsbanden um 700 cm^{-1} sind der Al-F-Schwingung zuzuordnen. Die Breite dieser und die Abwesenheit zusätzlicher Banden bei 600 und 544 cm^{-1} bestätigen, dass Aluminiumoxofluorid in amorpher Form vorliegt [300]. Eine Erhöhung der Calcinierungstemperatur auf 500 °C (VAIF 10 SG- 500 °C , Spektrum f) führt zu mehreren wesentlichen Veränderungen. Zum einen wird eine zusätzliche Schulter bei 600 cm^{-1} im FTIR-Spektrum gefunden, die durch das auch mittels Röntgenbeugung nachgewiesene kristalline $\beta\text{-AlF}_3$ verursacht wird. Zum anderen wird die V=O-Schwingungsbande im Bereich um 1020 cm^{-1} wieder sichtbar, die auf die beginnende Bildung von Vanadium(V)-Spezies hindeutet.

Festkörper-NMR-Spektroskopie:

Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum des vanadiumdotierten Aluminiumoxofluorids VAIF 20 SG weist eine sehr große Ähnlichkeit mit dem unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektrum des HS- AlF_3 auf (**Abbildung 42**, Seite 101). Die Ausdehnung der Rotationsseitenbänder über einen Bereich von 800 kHz , die von den ^{27}Al -Satellitenübergängen herrührt, weist auf große Quadrupolkopplungskonstanten (QCC) und damit auf eine stark gestörte Aluminiumkoordination hin.

Im Gegensatz zum HS- AlF_3 können bei der Probe VAIF 20 SG allerdings zwei Signale ($\delta_{\text{iso1}} = 11,2\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{iso2}} = -15,1\text{ ppm}$) zugeordnet werden. Die isotrope chemische Verschiebung von -15 ppm ist typisch für oktaedrisch koordiniertes, eckenverknüpftes

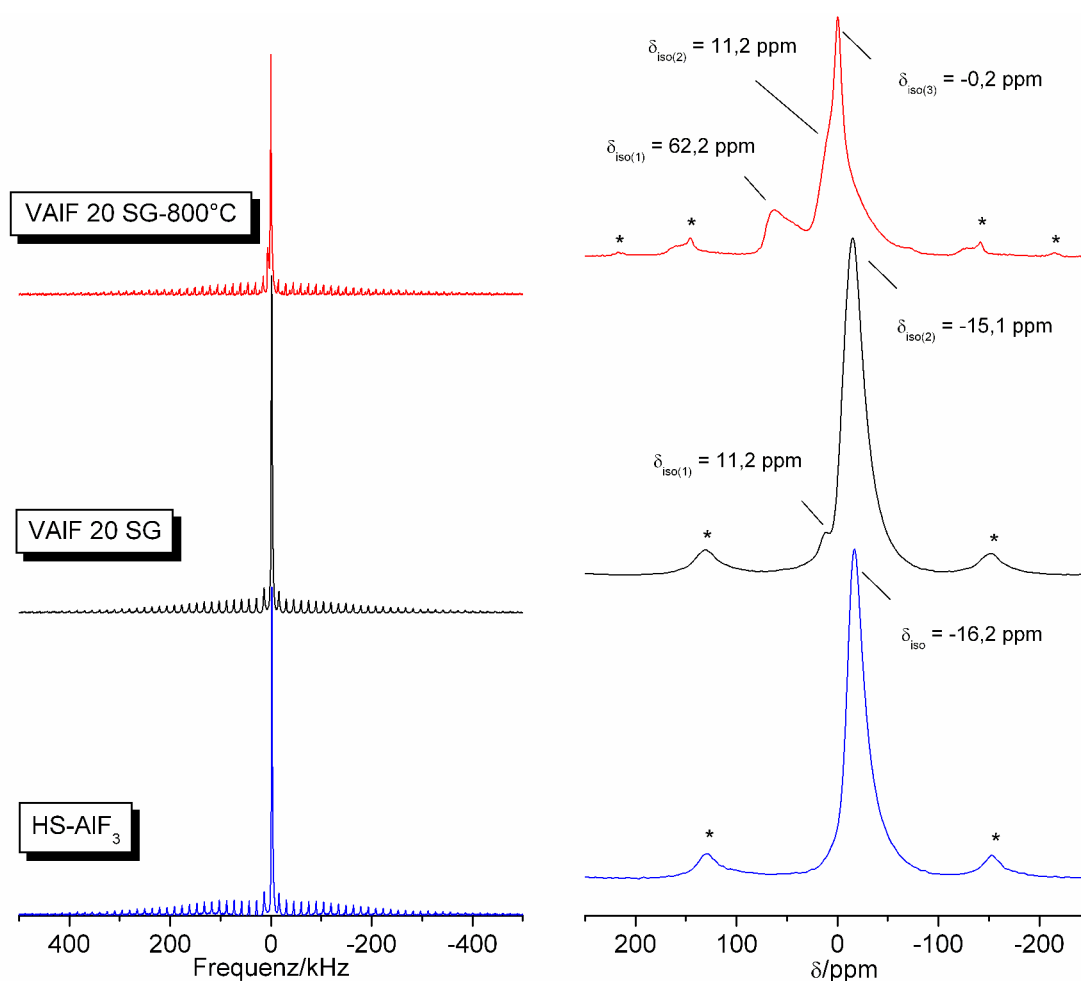


Abbildung 42: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren vanadiumdotierter Aluminiumoxofluoride im Vergleich zum HS-AlF_3 ; rechts ist der Bereich der isotropen chemischen Verschiebung des zentralen Übergangs dargestellt; die Seitenbänder sind mit einem Stern (*) markiert, (4 mm Probenkopf, $\nu_{\text{rot}} = 15 \text{ kHz}$)

Aluminium (Al-F-Al) [301]. Der Wert um 11 ppm wird bei Aluminiumspezies beobachtet, die in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung - ähnlich wie im $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - vorliegen [302]. Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Signale verdeutlicht, dass bei den vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoriden der Anteil der sauerstoffkoordinierten Aluminiumspezies offensichtlich wesentlich geringer ist als der der fluorkoordinierten. Daraus kann abgeleitet werden, dass der Einbau des Vanadiums in das Aluminiumoxofluoridgitter nicht nur durch die Ausbildung von Al-F-V-, sondern zusätzlich über Al-O-V-Brücken realisiert wird.

Eine Calcinierung der Probe VAIF 20 SG bei 800 °C führt zu einer signifikanten Veränderung der Aluminiumkoordination. Der Resonanzübergang bei -15 ppm ist nicht mehr vorhanden, stattdessen existieren drei Signale bei 62, 11 und -0,2 ppm, wobei das dritte

mit der höchsten Amplitude vorliegt. Die ersten beiden Signale entsprechen der tetraedrischen AlO_4^- und der oktaedrischen AlO_6 -Koordination des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Das dritte, sehr schmale Signal kann einer AlO_xF_y -Koordination zugeordnet werden. Aus diesen Resultaten folgt, dass durch die Calcinierung bei hohen Temperaturen (800°C) die Fluorkoordination am Aluminium zurückgedrängt wird, höchstwahrscheinlich dadurch bedingt, dass flüchtige Vanadiumfluoride oder -oxofluoride unter diesen Bedingungen entweichen können. So sublimiert beispielsweise VF_4 schon ab 150°C und auch VOF_3 ist relativ flüchtig, da dessen Siedepunkt mit 480°C unterhalb der angewendeten Calcinierungstemperatur liegt [304].

Die an den gleichen Proben gemessenen ^{19}F -Spektren (**Abbildung 43**) bestätigen die aus den ^{27}Al -Spektren gezogenen Schlussfolgerungen. Auch die Fluorspezies der Probe VAIF 20 SG und die des HS- AlF_3 liegen in einer sehr ähnlichen chemischen Umgebung vor. Der Wert der gemessenen isotropen chemischen Verschiebung von -161 ppm entspricht nach Chupas *et al.*, die eine Abstufungsskala der ^{19}F -chemischen Verschiebungen in Aluminiumfluorophosphaten entwickelt haben, einer AlF_6 -Koordination [302].

Die Calcinierung bei 800°C wirkt sich erwartungsgemäß ebenso stark auf die Fluorkoordination aus: Das Signal bei -161 ppm wird nicht mehr beobachtet, dafür erscheinen drei neue Signale bei -118 , -135 und -148 ppm .

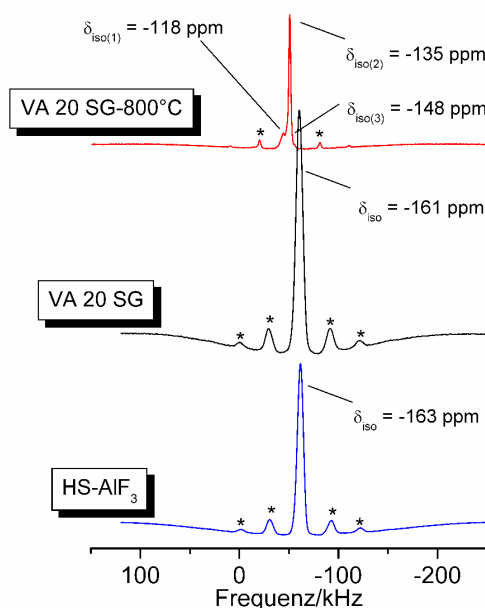


Abbildung 43: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren vanadiumdotierter Aluminiumoxofluoride im Vergleich zum HS- AlF_3 ; die Seitenbänder sind mit einem Stern (*) markiert, (2,5 mm Probenkopf, $\nu_{\text{rot}} = 30\text{ kHz}$)

Die Fluorspezies bei -118 und -135 ppm können in Anlehnung an die bereits diskutierte Abstufungsskala [302, 303] Brückenfluoratomen in einer AlO_5F_1 - bzw. AlO_4F_2 -Koordination zugeordnet werden. Die Resonanz um -148 ppm kann durch Fluorspezies in einer AlO_3F_3 -Umgebung verursacht werden; sie wird allerdings auch terminalen Fluoratomen auf der Festkörperoberfläche zugeordnet [301], sodass die Unterscheidung an dieser Stelle sehr schwierig ist.

In **Abbildung 44** sind die ^{51}V -MAS-NMR-Spektren der o. g. Proben dargestellt. Die breite Ausdehnung des Frequenzbereichs von ca. 1000 kHz zeugt von einer außerordentlich starken Anisotropie der chemischen Verschiebung und einer breiten Verteilung der Quadrupolkopplungsparameter, d. h. auch die Vanadiumkoordination ist stark gestört. Auffallend ist, dass in den vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoriden – ähnlich wie bei den vanadiumdotierten Aluminiumoxiden (Kapitel 3.1.4)- der Anteil an Vanadium in der Oxidationsstufe V (nur dieser ist mit ^{51}V -MAS-NMR nachweisbar) sehr gering ist. Dies lässt sich an den extrem niedrigen Intensitäten der ^{51}V -Resonanzübergänge erkennen, die so gering sind, dass in den Spektren ein ^{27}Al -Signal detektiert wird, obwohl die Messbedingungen auf Vanadium eingestellt waren. Auch eine Verlängerung der Messzeiten führte zu keiner Verstärkung des ^{51}V -Signals. Dennoch können die schwachen Resonanzsignale der ^{51}V -Spezies zugeordnet werden.

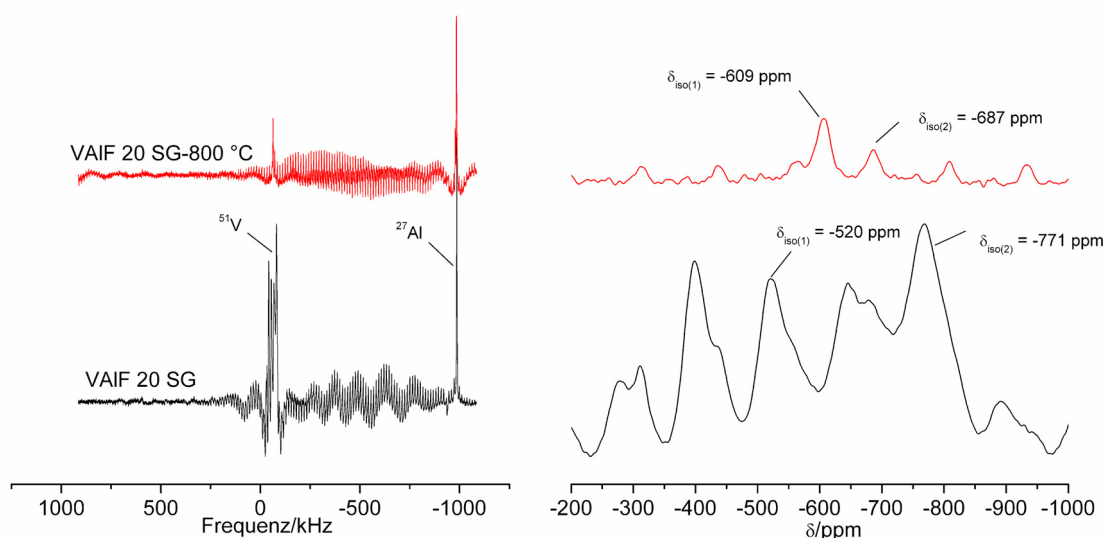


Abbildung 44: ^{51}V -MAS-NMR-Spektren der Probe VAIF 20 SG und der gleichen, bei 800 °C calcinierten Probe; rechts ist der Bereich der isotropen chemischen Verschiebung der zentralen Übergänge dargestellt (4 mm Probenkopf, $\nu_{\text{rot}} = 13 \text{ kHz}$)

Der Resonanzübergang der Probe VAIF 20 SG bei -520 ppm ist nach Miller *et al.* [230] und Haller *et al.* [231] einer Vanadiumspezies zuzuordnen, die sich in einer verzerrt tetraedrischen Sauerstoffkoordination befindet. Im ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum dieser Probe existiert ein zweites Signal bei -771 ppm, welches von einer Fluorkoordination des Vanadiums herrühren kann, wie ein Vergleich mit einer vermessenen Referenzsubstanz VOF_3 (**Abbildung 45**, unten) zeigt.

Nach der Calcinierung bei 800 °C sind die ursprünglichen Resonanzübergänge nicht mehr nachweisbar, dafür werden zwei neue bei -609 und -687 ppm beobachtet. Aus einem Vergleich mit dem ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von V_2O_5 (**Abbildung 45**, oben) folgt, dass es sich bei dem Signal bei -609 ppm um eine Vanadiumspezies handelt, die in einer ähnlichen Koordination vorliegt wie Vanadium im V_2O_5 . Der Wert der chemischen Verschiebung um -650 - 670 ppm ist für tetraedrisch koordiniertes Vanadium beschrieben, wie es beispielsweise im Aluminiumvanadat (AlVO_4) vorkommt, wobei die Verschiebung des hier beobachteten Signals nach -687 ppm für eine etwas stärkere Abschirmung spricht [222, 305].

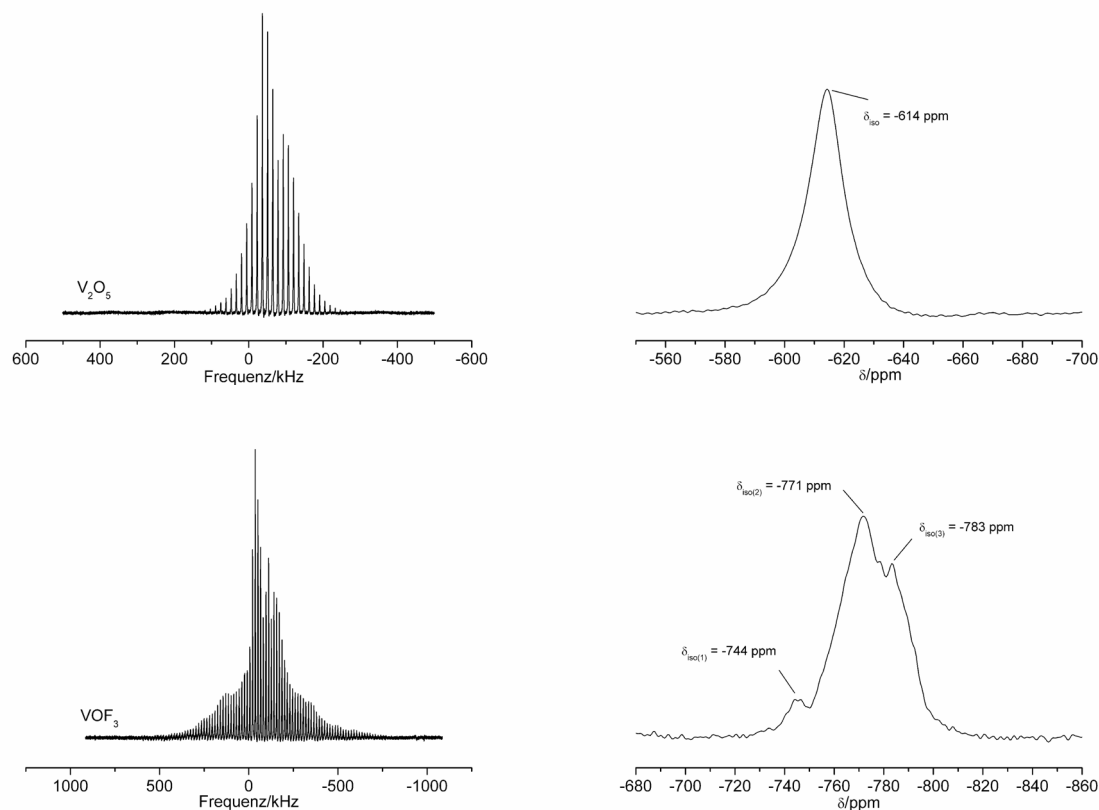


Abbildung 45: ^{51}V -MAS-NMR-Spektren von V_2O_5 und VOF_3 (links) mit den dazu gehörigen isotropen Verschiebungen der zentralen Übergänge (rechts), (4 mm Probenkopf, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz)

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass sich diese Vanadiumkoordination aus den für die Probe VAIF 20 SG beschriebenen verzerrt tetraedrischen Vanadiumspezies, durch den Verlust von koordinativ gebundenem Wasser bei 800 °C gebildet hat [230]. Auf jeden Fall führt die thermische Behandlung bei 800 °C nicht nur zu einem Rückgang der Fluorkoordination am Aluminium, sondern in gleicher Weise am Vanadium.

ESR-Spektroskopie:

Da die Untersuchungen der MAS-NMR-Spektroskopie gezeigt haben, dass sich nur ein sehr geringer Anteil der Vanadiumspezies der Probe VAIF 20 SG im Oxidationszustand V befindet, wurde die ESR-Spektroskopie zur weiteren Charakterisierung des Vanadiums in den präparierten Festkörpern herangezogen. Mit dieser Methode lässt sich Vanadium in den Oxidationsstufen IV und III nachweisen. Die Auswertung der ESR-Parameter bei 77 K ergibt, dass zwei paramagnetische Vanadiumspezies im Oxidationszustand IV in einer axial symmetrischen Umgebung vorhanden sind. Die Hyperfeinkopplungskonstanten des ungepaarten Elektrons zum Vanadiumkern betragen $A_{\parallel 1} \sim 18,8$ mT und $A_{\parallel 2} \sim 21,8$ mT. Der relativ hohe Wert der Hyperfeinkopplung der zweiten Spezies deutet auf eine - zumindest anteilige - Fluorkoordination hin. Eine weitere Messung bei 4 K lieferte keinen Hinweis auf Vanadium in der Oxidationsstufe III.

Wie aus **Abbildung 46** auf Seite 106 ersichtlich ist, verringert sich der Vanadium(IV)-Gehalt durch die Calcinierung bei höheren Temperaturen sehr stark. Eine Massennormierung der beiden hier dargestellten Messungen hat ergeben, dass nach der Calcinierung bei 800 °C nur noch ca. 30 % der ursprünglich vorhandenen Vanadium(IV)-Spezies nachweisbar sind. Zusätzlich wird nur noch eine Vanadiumspezies mit einem dazugehörigen Wert für die Hyperfeinkopplung ($A_{\parallel 3} \sim 16,4$ mT) beobachtet, der eher für eine Sauerstoffkoordination des Vanadiums spricht.

Den Effekt der Intensitätsverringerung des ESR-Signals mit steigenden Calcinierungstemperaturen beschreiben auch Venkatathri *et al.* [312] und Subrahmanyam *et al.* [313], die mesoporöse vanadiumhaltige Aluminiumphosphate untersuchten und führen ihn auf eine Oxidation der Vanadium(IV)-Spezies zu Vanadium(V) zurück. Diese Oxidation ist eine Ursache für die bei den präparierten vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoriden beobachtete Verringerung des Vanadium(IV)-Gehalts. Außerdem wird durch die thermische Behandlung bei 800 °C nachgewiesenermaßen (^{27}Al - und ^{51}V -MAS-NMR-Untersuchungen) die Fluor

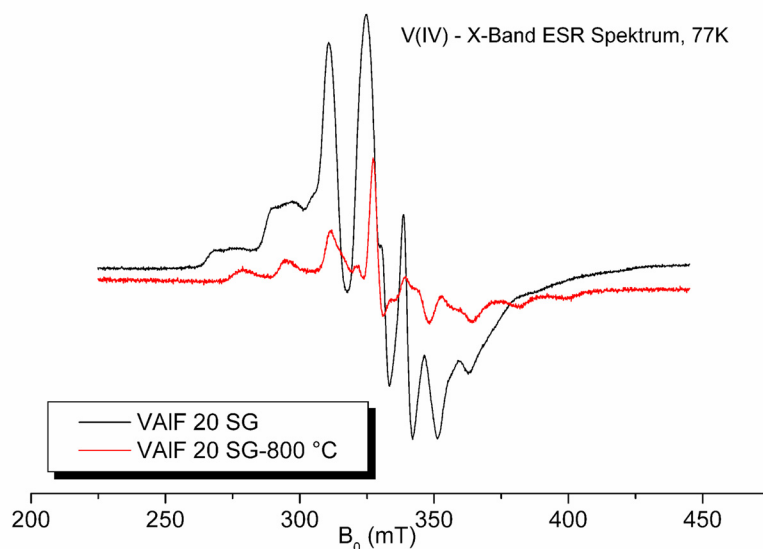


Abbildung 46: V(IV)-X-Band ESR-Spektrum der Proben VAIF 20 SG und VAIF 20 SG-800 °C

koordination zurückgedrängt, sodass die Abnahme der Vanadium(IV)-Konzentration zusätzlich auf ein Entweichen flüchtiger vanadiumhaltiger Verbindungen zurückgeführt werden kann (Kapitel 4.2, Seiten 100 bis 104).

Tiefemperatur-Stickstoffadsorption:

Die spezifische Oberfläche des undotierten Aluminiumoxofluorids beträgt $139 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabelle 19, Seite 107) und liegt damit wesentlich höher als jene, die für ähnliche Verbindungen über konventionelle Synthesemethoden erreicht werden [294]. Durch die Vanadiumdotierung ändert sich die Größe der spezifischen Oberflächen - selbst bei hohen Vanadiumkonzentrationen - nur geringfügig, was als weiteres Indiz für die hohe Dispersion der Vanadiumoxidspezies in der Aluminiumoxofluoridmatrix anzusehen ist. Außerdem ist dieser Effekt ein Hinweis darauf, dass sich keine kristallinen Phasen, wie V_2O_5 oder Aluminiumvanadate auf den Oberflächen der Festkörper gebildet haben, denn diese würden eher zu einer Verringerung oder sogar Schrumpfung der spezifischen Oberflächen führen.

In **Abbildung 47** auf Seite 107 sind die Adsorptions-/Desorptionsisothermen (A) und der Porengrößenverteilung (B) vanadiumdotierter Aluminiumoxofluoride mit unterschiedlichen Vanadiumgehalten dargestellt.

Tabelle 19: Oberflächeneigenschaften vanadiumdotierter Aluminiumoxofluoride

Probe	$S_{\text{BET}}^{*)}$ m^2/g	d_p \AA	V_p cm^3/g	C-Wert
VAIF 00 SG	139,3	252,3	0,88	250
VAIF 05 SG	162,5	186,7	0,75	165
VAIF 10 SG	144,0	193,2	0,69	176
VAIF 15 SG	151,4	187,5	0,59	157
VAIF 20 SG	149,8	184,0	0,68	115
VAIF 25 SG	138,9	152,6	0,52	143

*) berechnet für Relativdrücke im Bereich von 0,06-0,21

Aus **Abbildung 47** (A) geht hervor, dass sowohl das undotierte Aluminiumoxofluorid als auch alle vanadiumdotierten Proben Adsorptionsisothermen des Typs IV der IUPAC-Klassifizierung mit einer charakteristischen Hysterese im Bereich p/p_0 von 0,70-0,99 ausbilden. Die Hystereseform der Proben VAIF 10 SG und VAIF 25 SG und die vorhandenen Plateaus deuten auf zylinderförmige Mesoporen, ähnlich denen der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide (**Abbildung 11 D**, Kapitel 3.1.2, Seite 43), hin. Bei der undotierten Probe wird kein Plateau beobachtet und die zylinderförmigen Poren adsorbieren

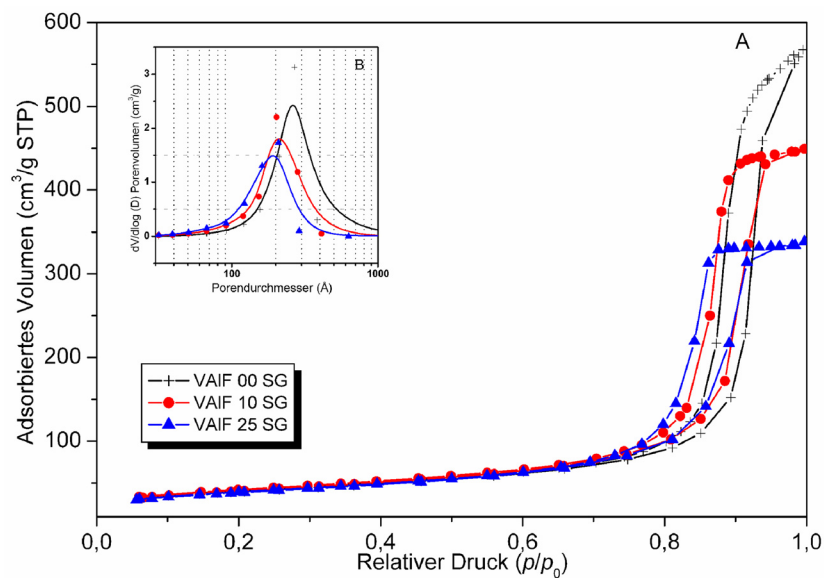


Abbildung 47: Adsorptions-/Desorptionsisothermen (A) und Porengrößenverteilung (B) mittels Sol-Gel-Methode präparierter vanadiumdotierter Aluminiumoxofluoride

wesentlich mehr Stickstoff als die der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride, d. h. die Poren sind größer als die der dotierten Festkörper. Dieser Effekt bestätigt sich beim Betrachten der häufigsten Porendurchmesser (**Abbildung 47 B**); die Vanadiumdotierung führt zu einer kontinuierlichen Verringerung der Durchmesser von 250 Å (VAIF 00 SG) über 190 Å (VAIF 10 SG) bis hin zu 150 Å (VAIF 25 SG).

Die Resultate verdeutlichen, dass die Oberflächeneigenschaften wesentlich von der chemischen Zusammensetzung der Festkörper beeinflusst werden und dass die Porengrößenverteilung gezielt durch eine Änderung des Vanadiumgehalts während der Synthese beeinflusst werden kann.

Temperaturprogrammierter Sauerstoffisotopenaustausch (TPIE):

Um Informationen über die Sauerstoffmobilität und –austauschaktivität der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride zu erhalten, ist der temperaturprogrammierte Sauerstoffisotopenaustausch an der Probe VAIF 10 SG untersucht worden. Das Verhalten dieser Probe weicht völlig von dem aller anderen analysierten vanadiumdotierten Metalloxide ab (Kapitel 3.2.1). Über den gesamten Temperaturbereich findet keinerlei Austausch - weder homomolekular noch heteromolekular - statt. Es wird lediglich eine starke Eindiffusion beider Sauerstoffisotope beobachtet, da in einem Temperaturbereich von 450 bis 460 °C gleichzeitig die Anteile an $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ und außerdem der Koeffizient s sinken (**Abbildung 48**).

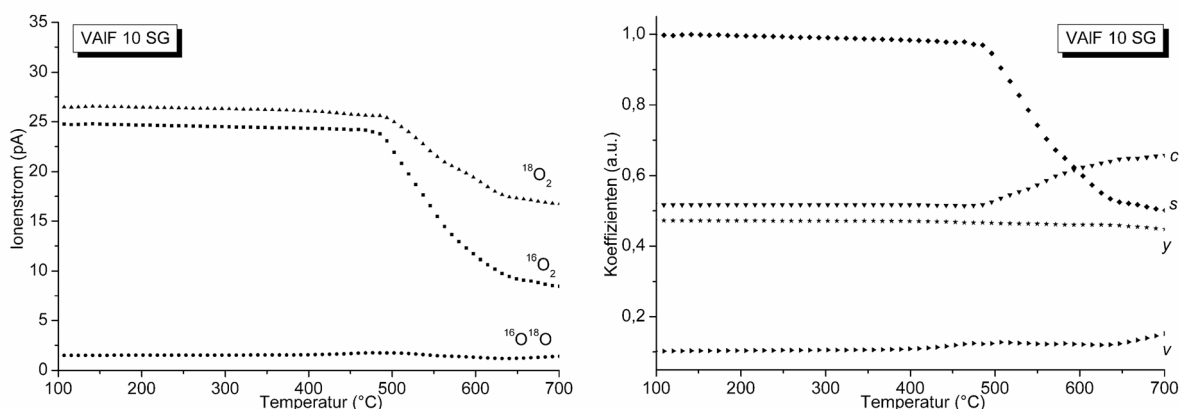


Abbildung 48: ^{18}O -Isotopenaustauschreaktionen am vanadiumdotierten Aluminiumoxofluorid (Probe VAIF 10 SG)

Der Anstieg des Koeffizienten c hängt damit zusammen, dass nicht nur der Sauerstoffanteil von $^{18}\text{O}_2$ sondern auch der von $^{16}\text{O}_2$ in der Gasphase kontinuierlich sinken und dadurch der Nenner in Gleichung VI, Seite 64 kleiner wird als der Zähler. Die spektroskopischen Untersuchungen haben ergeben, dass in den vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoriden, unter milden Bedingungen (350 °C) calciniert, der Gehalt an Vanadium(IV) wesentlich höher ist als der von Vanadium in der Oxidationsstufe V. Die Sauerstoffaufnahme des Festkörpers ist offenbar auf die Oxidation von Vanadium(IV) zu Vanadium (V) zurückzuführen.

Auch in den vanadiumdotierten Aluminiumoxiden wurde Vanadium zu großen Anteilen in der Oxidationsstufe IV nachgewiesen. Dort wird jedoch Vanadium(IV) unter TPIE-Bedingungen nicht oxidiert; statt dessen weisen diese Aluminiumoxide eine sehr hohe Isotopenaustauschaktivität auf. Die Ursache für das besondere Verhalten der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride muss also im Wirtsgitter liegen. Tatsächlich zeigen die MAS-NMR-Messungen, dass sich in der Aluminiumoxofluoridmatrix hauptsächlich AlF_6 -Oktaeder und nur sehr wenig AlO_6 -Oktaeder befinden. Auch Vanadium liegt, zumindest anteilig, in einer Fluorkoordination vor. Durch den hohen Fluoridanteil im Anionengitter ist die Sauerstoffmobilität im Festkörper stark eingeschränkt und auch der Isotopenaustausch mit der Gasphase erschwert. Leider war es aus anlagentechnischen Gründen nicht möglich, weiterführende Messungen am Aluminiumoxofluoridsystem durchzuführen, da die TPIE-Apparatur aus Glas besteht und durch möglicherweise während der Messung gebildeten Fluorwasserstoff beschädigt werden könnte.

Pyridinadsorption – FTIR-Fotoakustik (Py-PAS)

In **Abbildung 49** auf Seite 110 sind die FTIR-Spektren der Schwingungsbanden der Pyridinadsorbatkomplexe am undotierten und an den vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoriden mit steigender Vanadiumkonzentration dargestellt. Beim undotierten Aluminiumoxofluorid wird eine Adsorptionsbande bei 1452 cm^{-1} (LPy, 19b) beobachtet, diese und eine weitere Bande bei 1620 cm^{-1} (LPy, 8a) sprechen dafür, dass die Oberflächenzentren dieses Feststoffs relativ stark Lewis-sauer sind (siehe auch Kapitel 3.2.2, Seite 76 ff.).

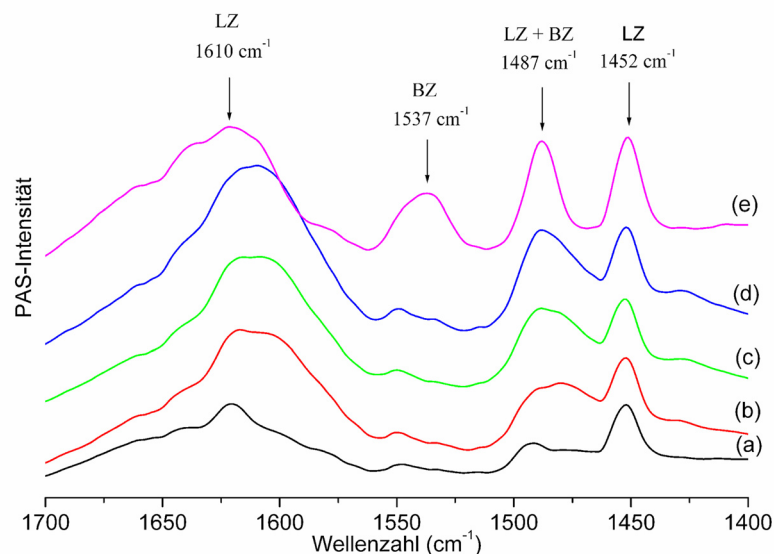


Abbildung 49: FTIR-Fotoakustik-Spektren der Pyridinadsorbatkomplexe am undotierten AlF_xO_y (a) und an den vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoriden mit 5 mol-% (b), 10 mol-% (c), 20 mol-% (d) und 25 mol-% (e) Vanadium

Eine Dotierung des Aluminiumoxofluorids bis zu einer Vanadiumkonzentration von 20 mol-% führt zu einer Verschiebung der Schwingungsbande bei 1620 cm^{-1} (LPy) zu tieferen Wellenzahlen, d. h. der Einbau von Vanadium in die Aluminiumoxofluoridmatrix bewirkt eine Abschwächung der Lewis-Acidität. Außerdem werden - wenn auch in sehr geringen Anteilen - Brønsted-saure Zentren ausgebildet. Ist der Vanadiumgehalt größer als 20 mol-%, steigt die Konzentration der Brønsted-sauren Zentren erheblich an, erkennbar an der relativ hohen Intensität der Adsorptionsbande bei 1537 cm^{-1} . Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass bei kleinen Vanadiumgehalten die Art der auf dem Festkörper vorhandenen sauren Zentren durch das Aluminiumoxofluorid-Wirtsgitter beeinflusst wird. Übersteigt die Konzentration allerdings einen Grenzwert von ca. 20 mol-%, ist die gebildete Vanadiumkomponente maßgeblich für die dann zunehmend Brønsted-sauren Eigenschaften verantwortlich.

Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak – NH_3 -TPD

Um Aussagen über die Anzahl und Stärke der vorwiegend Lewis-sauren Zentren zu erhalten, sind Untersuchungen der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak an den synthetisierten fluoridhaltigen Proben durchgeführt worden.

Tabelle 20: Konzentration und Dichten der mittels NH_3 -TPD ermittelten sauren Zentren

Probe	V-Gehalt	S_{BET} m^2/g	Menge an desorbiertem NH_3	
	mol-%		$\mu\text{mol}/\text{g}$	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$
VAIF 00 SG	0	139,3	165	1,19
VAIF 10 SG	8,6	144,0	260	1,81
VAIF 25 SG	31,0	138,9	139	1,01

Die Konzentration der sauren Zentren liegt in etwa zwischen denen der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide (**Tabelle 13**, Seite 83) und Aluminiumoxide (**Tabelle 15**, Seite 85). Die Zentrendichte ist etwas geringer, wobei dieser Wert durch die Höhe der spezifischen Oberfläche beeinflusst wird (**Tabelle 20**).

Das NH_3 -Desorptionsprofil der Probe VAIF 00 SG ist breit und enthält mehrere, sich teilweise überlagernde Maxima (**Abbildung 50**). Diese undotierte Verbindung besitzt demnach schwache (Temperatur des Desorptionsmaximums = 255 °C), mittelstarke (310 °C) und stark saure Zentren (420 °C). Die Dotierung des Aluminiumoxofluorids mit 10 mol-% Vanadium bewirkt insgesamt eine Erhöhung der Zentrenkonzentration, außerdem ist das Desorptionsprofil breiter und strukturierter als das der undotierten Probe. Die Temperaturen der Desorptionsmaxima liegen nun für die schwach sauren Zentren bei 210 °C, für die

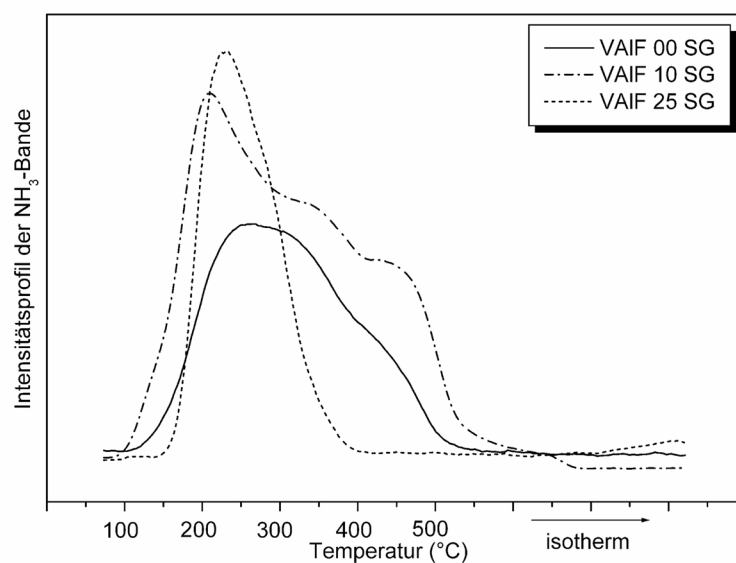


Abbildung 50: NH_3 -TPD-Profile vom undotierten AlF_xO_y und den vanadiumhaltigen Aluminiumoxofluoriden

mittelstarken bei 340 °C und für die stark sauren Zentren bei 450 °C, d. h. durch den Einbau von Vanadium hat sich die Acidität des Festkörpers gegenüber dem reinen Aluminiumoxofluorid etwas erhöht. Ein nicht vernachlässigbarer Anteil von Ammoniak desorbiert sogar erst bei 500 °C. Wird die Vanadiumkonzentration weiter erhöht (25 mol-%), zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den vanadiumdotierten Metalloxiden: Es sind nur noch schwach saure Zentren auf der Festkörperoberfläche vorhanden, das Maximum des Desorptionsprofils liegt bei ca. 230 °C. Hier bestimmt offensichtlich nicht mehr das Wirtsgitter, sondern die Vanadiumoxidspezies das acide Verhalten der Probe. Dieser Effekt wurde bereits durch eine Änderung der Zentrenart von Lewis nach Brønsted bei der Pyridin-Fotoakustik beobachtet.

Untersuchungen der Adsorbatstrukturen von Methanol mittels *in situ* FTIR-Spektroskopie

In **Abbildung 51** sind die *in situ* FTIR-Spektren der Methanoladsorption an einem vanadiumdotierten Aluminiumoxofluorid dargestellt. Im Grundspektrum der unbeladenen Probe (a) sind zwei Schwingungsbanden erkennbar, eine etwas breitere um 3610 und eine scharfe bei 3670 cm⁻¹. Diese beiden Banden sind OH-Streckschwingungen zuzuordnen, d. h. durch die bei der Synthese zugegebene stöchiometrische Menge Wasser könnten in geringem Maße OH-Gruppen gebildet worden sein. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass es sich in diesem Fall um adsorbiertes Wasser an den mittelstarken bis starken Lewis-sauren Zentren des Feststoffs handelt.

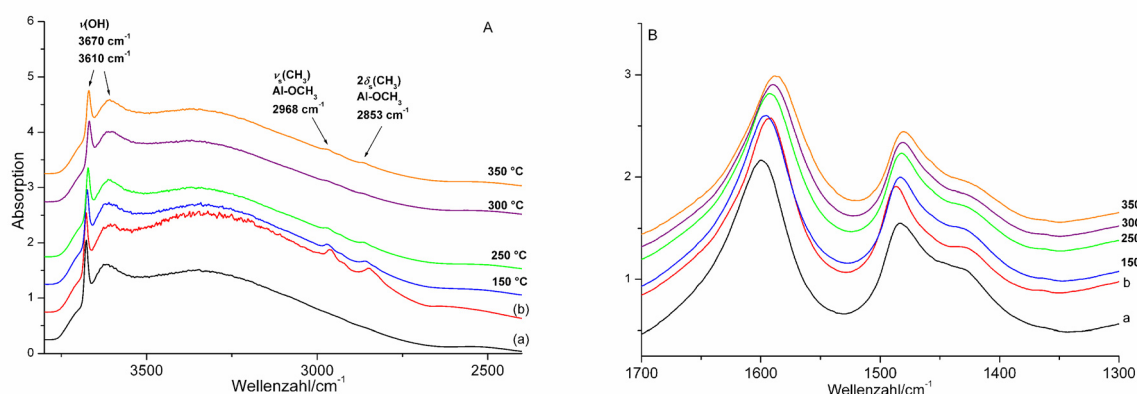


Abbildung 51: *In situ* FTIR-Spektren der Methanoladsorbatstrukturen an der Probe VAIF 10 SG (A) und vergrößert dargestellt der Bereich der Formiatstrukturen (B); Spektrum (a) ist das Grundspektrum, (b) das Spektrum nach Methanolsättigung bei RT und alle weiteren entsprechen den Desorptionsspektren bei 150, 250, 300 und 350 °C

Nach der Zugabe von Methanol bei Raumtemperatur entstehen zwei neue Adsorptionsbanden bei 2853 und 2968 cm^{-1} . Diese können als Spezies I (undissoziierte Methanoladsorbate an Lewis-sauren Metallkationen, in diesem Fall höchstwahrscheinlich Aluminium) identifiziert werden [178]. Wie aus **Abbildung 51 A** auf Seite 112 hervorgeht, sind diese Spezies relativ schwach an der Festkörperoberfläche adsorbiert, denn bereits bei einer Temperatur von 300 °C konnten sie fast vollständig entfernt werden. Der Bereich der adsorbierten Formiatspezies ist bei den vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoriden nur sehr schwer auswertbar, da dort die Probe selbst Schwingungsbanden ausbildet (**Abbildung 51 B**, Spektrum a). Es handelt sich dabei höchstwahrscheinlich um CH-Deformations-schwingungen, die von den organischen Precursoren stammen. Da sich ihre Intensitäten durch die Beladung mit Methanol und der anschließenden Temperaturerhöhung nicht ändern und auch keine neuen Banden gebildet werden, kann davon ausgegangen werden, dass sich keine Formiate während des Adsorptionsprozesses gebildet haben.

4.3 Vanadiumdotierte Aluminiumoxofluoride – Zusammenfassung

Durch Anwendung einer neu entwickelten Synthesetechnik konnten Aluminiumoxofluoride mit unterschiedlichen Vanadiumgehalten (0 bis 25 mol-%) aus nicht wässrigen Lösungen präpariert werden. Durch die hier beschriebene Methode kann der Fluoridgehalt unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit über die Zugabe der etherischen HF-Lösung relativ genau eingestellt werden. Das hat zur Folge, dass die Vanadiumspezies nicht nur über Sauerstoff-, sondern auch über Fluorbrücken mit der Aluminiumoxofluoridmatrix verbunden sind.

Die synthetisierten Festkörper besitzen relativ hohe spezifische Oberflächen (140 bis 160 m^2/g), die nur geringfügig durch die Vanadiumdotierung beeinflusst werden. Diese Eigenschaft und die Tatsache dass mittels EDX an verschiedenen Stellen der Oberfläche eine fast identische chemische Zusammensetzung ermittelt wurde, weisen auf eine hohe Dispersion von Vanadium im gesamten Festkörper hin. Dazu kommt, dass alle Proben röntgenamorph sind und selbst bei hohen Vanadiumkonzentrationen keine kristallinen Phasen (V_2O_5 , Aluminiumvanadate) detektiert werden konnten.

Umfangreiche spektroskopische Untersuchungen (FTIR, MAS-NMR und ESR) ergaben, dass Vanadium hauptsächlich in der Oxidationsstufe IV und in geringen Anteilen als Vanadium(V) enthalten ist. Außerdem konnte mittels ^{51}V -MAS-NMR- und der ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass die Vanadiumspezies, zumindest anteilig, in einer

Fluorkoordination vorliegen. Auch diese Methoden lieferten keine Hinweise auf V_2O_5 - oder Vanadatphasen. Interessanterweise zeigten Untersuchungen von Aluminiumoxofluoriden, die bei einer relativ hohen Temperatur (800 °C) calciniert waren, einen Rückgang der Fluorkoordination am Aluminium und am Vanadium, was auf ein Entweichen flüchtiger fluorhaltiger Verbindungen während der thermischen Behandlung hindeutet.

Bemerkenswert ist ebenso das Verhalten dieser Verbindungen im temperaturprogrammierten Sauerstoffisotopenaustausch. Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Metalloxidsystemen findet an den Oxofluoriden kein Austausch von Sauerstoff aus dem Festkörper mit dem in der Gasphase befindlichen Sauerstoff statt. Statt dessen wird eine Eindiffusion infolge der Oxidation von Vanadium(IV) zu Vanadium(V) beobachtet. Die geringe Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität ist durch das vorwiegend fluoridische Wirtsgitter bedingt. Dadurch sind die Voraussetzungen für einen Sauerstoffaustausch des Festkörpers mit der Gasphase nicht in dem Maße gegeben wie in den oxidischen, vanadiumdotierten Systemen.

Die Oberflächenzentren der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride sind überwiegend mittelstark und bis zu einem Vanadiumgehalt von 20 mol-% fast ausschließlich Lewis-sauer. Deshalb werden bei der Methanoladsorption nur Adsorbate an Lewis-sauren Metallkationen (Spezies I) nachgewiesen. Formiatspezies durch readsorbiertes Formaldehyd wurden nicht gebildet.

Die Ergebnisse der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride verdeutlichen, dass die Nutzung eines vorwiegend fluoridischen (AlF_xO_y) gegenüber den oxidischen (ZrO_2 , SiO_2 , $AlO(OH)$) Wirtsgittern und der damit verbundenen teilweisen Fluorkoordination des Vanadiums zu veränderten Eigenschaften hinsichtlich der Oberflächenacidität und Sauerstoffaustauschaktivität führen.

5 Selektive Oxidationen an vanadiumdotierten Katalysatoren

Aus den Untersuchungen der Eigenschaften der synthetisierten vanadiumdotierten Feststoffsysteme ergeben sich signifikante Unterschiede in Abhängigkeit vom Vanadiumgehalt und vom eingesetzten Wirtsgitter. Der Einfluss dieser Eigenschaften auf das katalytische Verhalten der Festkörper in selektiven Oxidationsprozessen wurde anhand der folgenden beiden Testreaktionen analysiert:

1. die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen und
2. die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd

Prinzipiell ist ein Vergleich der katalytischen Ergebnisse mit Literaturdaten relativ schwierig, da die vielen auf diesem Gebiet tätigen Forschungsgruppen unterschiedliche Reaktionsbedingungen (Temperatur, Eduktzusammensetzung, Katalysatormenge und -körnung usw.) wählen und schon geringe Abweichungen einen sehr großen Einfluss auf den Verlauf selektiver Oxidationsreaktionen haben. Daher ist es außerordentlich wichtig, bei den im Folgenden untersuchten Katalysatoren identische Reaktionsbedingungen einzustellen, damit ein Vergleich – zumindest zwischen den präparierten vanadiumhaltigen Systemen – möglich wird. Zur Klärung von Struktur-Aktivitätsbeziehungen ist es günstig, die katalytischen Reaktionen unter hohen Eduktumsätzen zu führen, da sich unter diesen Bedingungen auch geringere Abstufungen in der Reaktivität der Katalysatoren diskutieren lassen. Allerdings gehen hohe Umsätze meistens zu Lasten der Selektivitäten zu den Zielprodukten (Propen bzw. Formaldehyd).

5.1 Oxidative Dehydrierung von Propan (ODH von Propan)

Die ODH von Propan ist bisher noch kein industrieller Prozess, diese Reaktion wird aber als Modellreaktion für eine Vielzahl von selektiven Katalysatorsystemen zur Charakterisierung der Festkörper genutzt. In den Kapiteln 2.1 und 2.2 wurden bereits die theoretischen Hintergründe der selektiven Oxidationskatalyse beschrieben. Daraus ergab sich, dass die Aktivität und die Selektivität von Katalysatoren in diesen Reaktionen sehr stark von der Redoxaktivität der eingesetzten Feststoffe abhängen. Ein anderes wichtiges Kriterium ist das Vorhandensein von sauren Oberflächenzentren, wobei in der Literatur bisher unterschiedliche Meinungen vertreten werden, welche Art von sauren Zentren (Lewis- oder Brønstedzentren) die Katalyse positiv beeinflussen [32-37]. Die Redox Eigenschaften und die gebildeten sauren Oberflächenzentren können sowohl durch den Vanadiumgehalt als auch durch das Wirtsgitter variiert werden. Häufig hat die Variation des Vanadiumgehaltes die gleichzeitige Änderung beider Eigenschaften zur Folge, weshalb eine Trennung dieser Einflüsse relativ schwer fällt. Aus diesem Grund werden bei den nachfolgenden Betrachtungen zuerst die Abhängigkeit von der Vanadiumkonzentration und anschließend der Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Wirtsgittern und Verhalten in der Oxidationskatalyse betrachtet.

1. Einfluss des Vanadiumgehalts

Bei der ODH von Propan wurden unter den gewählten Messbedingungen (500 °C, Strömungsgeschwindigkeit 35,5 ml/min, siehe auch Kapitel 7.8) im Wesentlichen die Produkte Propen, CO und CO₂ beobachtet. In einigen Fällen bildeten sich außerdem die Spaltprodukte Ethen bzw. Methan allerdings in so geringen Mengen (weniger als 1 %), dass sie in den folgenden grafischen Darstellungen (**Abbildung 52** bis **Abbildung 55**) nicht berücksichtigt worden sind.

Die undotierten Zirkoniumdioxidproben zeigten beim temperaturprogrammierten Sauerstoffisotopenaustausch (Kapitel 3.2.1, Seite 63 ff.) nur eine sehr geringe Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität. Dadurch ist auch das Verhalten in der katalytischen ODH von Propan zu erklären, denn obwohl diese Probe mittelstarke Lewis-saure Zentren besitzt, ist die Aktivität mit einem Propanumsatz von lediglich 1,6 % äußerst gering (**Abbildung 52 A**, Seite 117). Mit Erhöhung des Vanadiumgehalts auf ca. 10 mol-% steigt der Propanumsatz auf über 30 %, um dann annähernd konstant zu bleiben. Gleichzeitig werden die Produkte Propen,

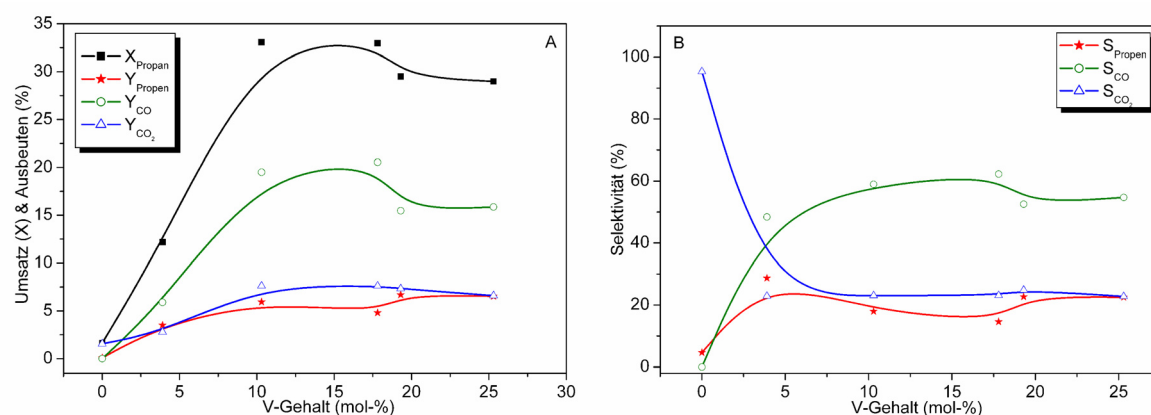


Abbildung 52: Katalytische Eigenschaften vanadiumdotierter Zirkoniumdioxide in der ODH von Propan in Abhängigkeit vom Vanadiumgehalt

CO und CO₂ gebildet, wobei die Ausbeute des Zielprodukts Propan mit einem Maximum von 6-7 % sehr gering ist. Anstatt des gewünschten Produkts werden große Mengen an CO gebildet (das Selektivitätsmaximum von CO liegt bei 62,3 %, **Abbildung 52 B**). Von ähnlich hohen Propanumsätzen und Propenselektivitäten berichten Niwa *et al.* [33], die Zirkoniumdioxid-geträgerte V₂O₅-Phasen untersuchten, wobei ein Vergleich mit Literaturdaten aus o. g. Gründen relativ schwierig ist. Buyevskaya *et al.* [309], Dai *et al.* [310] und Brückner *et al.* [311] erreichen Propenselektivitäten zwischen 40 und 80 %, die Propanumsätze liegen dort allerdings nur zwischen 2 und 17 %. Christodoulakis *et al.* [217] präparierten sehr aktive Titandioxid-geträgerte, vanadiumhaltige Katalysatoren, die Propenselektivitäten bewegen sich hier aber nur in einem Bereich unterhalb von 20 %.

Die mit zunehmender Vanadiumkonzentration beobachtete Umsatzsteigerung bei gleichzeitiger Abnahme der Selektivität zum Propan kann auf zwei Ursachen zurückzuführen sein:

1. Wie die Experimente zum temperaturprogrammierten Sauerstoffisotopenaustausch verdeutlichen, erhöhen sich mit der Vanadiumdotierung des Zirkoniumdioxids die Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität beträchtlich. Die Vanadiumoxidspezies stellen aktiven Sauerstoff für die Oxidation von Propan zur Verfügung. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Sauerstoffionen in der oxidischen Matrix wird schnell Sauerstoff nachgeliefert, sodass Propan vollständig oxidiert werden kann, wenn die Adsorption lange genug andauert. Die hohe Aktivität geht deshalb mit einer geringen Selektivität einher.

2. Aus der Vanadiumdotierung resultiert außerdem eine Veränderung der sauren Oberflächenzentren (siehe Seite 79). Die anfänglich Lewis-sauren Zentren des Zirkoniumdioxids werden durch Brønsted-saure Zentren verdrängt. Offenbar können durch die Protonierung des Kohlenwasserstoffs an Brønsted-sauren Zentren sehr reaktive carbokationische Zwischenprodukte gebildet werden, die sich leicht zu den Produkten der Totaloxidation CO und CO₂ oxidieren lassen.

Sowohl die Sauerstoffmobilität als auch die Art der aciden Zentren ändern sich mit steigendem Vanadiumgehalt. Wahrscheinlich sind beide Kriterien miteinander verknüpft und beeinflussen gemeinsam den Verlauf der selektiven Oxidationsreaktion.

Der generelle Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und Vanadiumgehalt ist bei den anderen untersuchten Feststoffsystemen ähnlich. Dennoch sind zwischen den Probenreihen signifikante Unterschiede zu verzeichnen, die auf die Eigenschaften des verwendeten Wirtsgitters zurückzuführen sind.

2. Einfluss des Wirtsgitters

Mit den undotierten Wirtsgittern ZrO₂, SiO₂, AlO(OH) und AlF_xO_y wurden nur sehr geringe Umsätze in der ODH von Propan gemessen (**Abbildung 53**, Seite 119). Generell ist an dieser Stelle anzumerken, dass die Größe der spezifischen Oberflächen im Bereich von 20 bis 200 m²/g keinen wesentlichen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität in der ODH von Propan ausübt. Die BET-Oberflächen sind bei den vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoriden (~150 m²/g) und Aluminiumoxiden (~130 m²/g) in etwa gleich, die der entsprechenden Zirkoniumdioxide (~25 m²/g) sind allerdings wesentlich kleiner.

Da alle Wirtsgitter mit Ausnahme des SiO₂ Lewis-saure Oberflächenzentren unterschiedlicher Stärke besitzen, kann daraus die Schlussfolgerung gezogen werden, dass allein die Gegenwart von sauren Zentren auf der Katalysatoroberfläche nicht ausreicht, um das Propanmolekül zu aktivieren. Vielmehr beweist der Anstieg des Propanumsatzes mit der Vanadiumkonzentration bei allen vier Katalysatorsystemen, dass eine gewisse Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität des Feststoffs die Oxidation begünstigt. Dieses Verhalten stimmt sehr gut mit den Resultaten des temperaturprogrammierten Sauerstoffisotopenaustauschs überein. Dort zeigte beispielsweise vanadiumdotiertes Siliciumdioxid eine außerordentlich geringe Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität, deshalb wird bei diesem Feststoffsystem auch nur ein maximaler Propanumsatz von ca. 10 % erreicht.

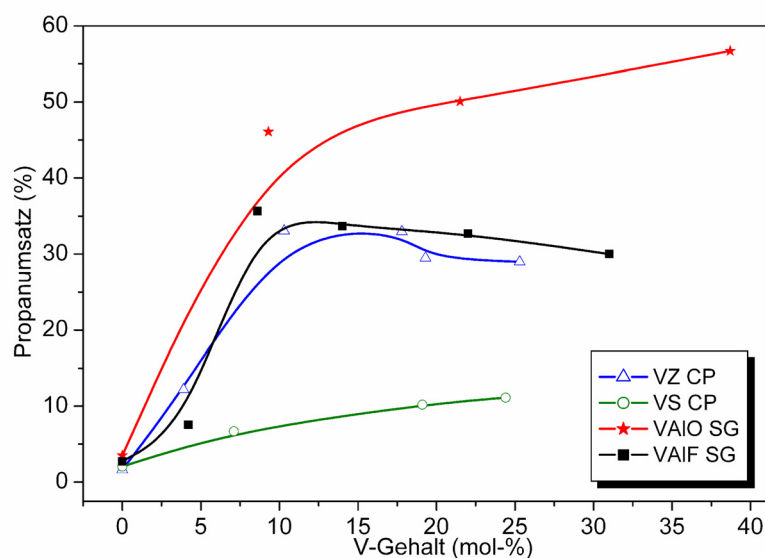


Abbildung 53: Propanumsatz in Abhängigkeit vom V-Gehalt und von den unterschiedlichen Wirtsgittern

Die höchste Sauerstoffmobilität war dagegen beim vanadiumdotierten Aluminiumoxid zu verzeichnen, und diese Proben sind ebenfalls sehr aktiv in der Propanoxidation mit einem maximalen Propanumsatz von ca. 55 %. Obwohl beim vanadiumdotierten Aluminiumoxofluorid keine Sauerstoffaustauschaktivität gemessen wurde, liegt der Propanumsatz in einer ähnlichen Größenordnung wie beim vanadiumdotierten Zirkoniumdioxid. Offenbar kann dieser Umsatz auch erreicht werden, wenn in einer fluoridischen Matrix genügend Vanadium(IV)-Spezies vorhanden sind, die zunächst durch Sauerstoff oxidiert werden und dann den üblichen Reduktions-Reoxidationszyklus des Mars-van-Krevelen-Mechanismus eingehen können.

In **Abbildung 54 A** und **B** auf Seite 120 sind die Ausbeuten von Propen und den Produkten der Totaloxidation gegenübergestellt (CO_x entspricht der Summe aus CO und CO_2). Aufgrund des geringen Umsatzes waren nur minimale Ausbeuten von Propen und CO_x bei den vanadiumhaltigen Siliciumdioxiden zu verzeichnen. An den vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden und Aluminiumoxiden wurde zwar etwas mehr Propen (6-7 %) gebildet, allerdings waren die CO_x -Anteile mit 28 % (VZ 15 CP) bzw. 50 % (VAIO 40 SG) um ein Vielfaches höher.

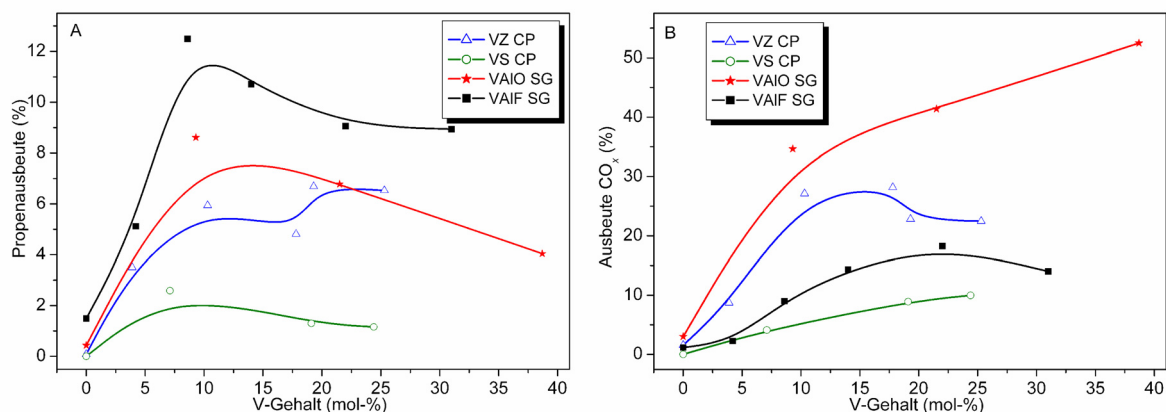


Abbildung 54: Ausbeuten an Propen (A) und CO_x (B) in Abhängigkeit vom V-Gehalt und den unterschiedlichen Wirtsgittern

Interessanterweise wird ein Maximum an Propenausbeuten in fast allen Katalysatorsystemen bei einem Vanadiumgehalt von ca. 10 bis 15 mol-% erreicht. Offensichtlich befinden sich bei dieser Konzentration eine optimale Anzahl katalytisch aktiver Zentren auf den Festkörperoberflächen, obwohl die spezifischen Oberflächen mit 30 m²/g für die Probe VZ 10 CP und 150 m²/g für VAIO 10 SG an sich stark voneinander abweichen.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des vanadiumdotierten Aluminiumoxofluorids in der ODH von Propan. Dieses Katalysatorsystem ist das einzige, an dem in einem Bereich unterhalb von 15 mol-% Vanadium mehr Propen (12 %) als CO_x (9-10 %) gebildet wurde, allerdings ist hier der Anteil der Spaltprodukte (Ethen und Methan) mit Ausbeuten von insgesamt ca. 8 % etwas höher. Normalerweise werden unter diesen Reaktionsbedingungen, wie auch die Ergebnisse der vanadiumdotierten Metalloxide zeigen, immer die Produkte der Totaloxidation begünstigt [33, 306]. Das fluoridische System unterscheidet sich von den oxidischen Systemen in zwei speziellen Eigenschaften, mit denen auch das interessante katalytische Verhalten erklärt werden kann:

I. Die hohe Dispersion redoxaktiver Vanadiumoxidspezies in der Aluminiumoxofluoridmatrix, auch bei hohen Vanadiumgehalten

Durch Anwendung der im Kapitel 4.1 beschriebenen neuartigen Synthesemethode war es möglich, katalytisch aktive Vanadiumoxidspezies über V-O-Al- und V-F-Al-Brücken in einem inerten Aluminiumoxofluorid in hoher Dispersion zu erzeugen. In der vorwiegend fluoridischen Matrix ist die Sauerstoffbeweglichkeit jedoch stark eingeschränkt, sodass nach

Reduktion redoxaktiver Vanadiumspezies nur langsam Sauerstoff nachgeliefert wird. Auch Vanadium selbst liegt teilweise in einer Fluorkoordination vor und die Abgabe von Sauerstoff an die Gasphase ist somit erschwert. Das hat u. a. zur Folge, dass der Sauerstoffisotopenaustausch des Festkörpers mit der Gasphase behindert ist (Kapitel 4.2, Seite 108). Trotzdem weisen die Vanadiumoxidspezies eine gewisse Redoxaktivität auf, wie die Oxidation zu Vanadium(V) unter TPIE-Bedingungen zeigt.

Bei geringen Vanadiumkonzentrationen sind die katalytisch aktiven Zentren mehr oder weniger isoliert. Nach Oxidation des Propans zum Propen kann das Propenmolekül desorbieren, da aus dem Feststoff kaum Sauerstoff für die vollständige Oxidation zur Verfügung gestellt wird und deshalb wenig Kohlenstoffoxide entstehen. Möglicherweise verläuft aufgrund der niedrigen Sauerstoffmobilität die selektive Oxidation an gering vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoriden sogar nach einem anderen Mechanismus als an den zuvor untersuchten Oxiden.

Erst bei Vanadiumgehalten oberhalb 15 mol-% wird das übliche Verhalten beobachtet: die Selektivität zu CO ist höher als die zu Propen. Offensichtlich werden an der Katalysatoroberfläche unter diesen Bedingungen größere Vanadiumoxidagglomerate mit eng benachbarten aktiven Zentren gebildet. An solchen Clustern aktiver Vanadiumoxidspezies ist mehr aktiver Sauerstoff verfügbar, sodass große Anteile des Edukts schnell zu CO und CO₂ reagieren, was zu einer Verringerung der Propenselektivität führt. Ähnliche Schlussfolgerungen zogen Kondratenko *et al.* aus Untersuchungen an geträgerten vanadiumhaltigen Katalysatoren [308]. Sie beobachteten, dass hohe Selektivitäten zu Propen nur erreicht werden, wenn sich isolierte Vanadiumoxidspezies auf der Katalysatoroberfläche befinden.

II. Die Gegenwart fast ausschließlich mittelstarker Lewis-saurer Zentren auf der Katalysatoroberfläche bis zu einem Vanadiumgehalt von 20 mol-%

Wie ein Vergleich der Propanumsätze der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide und Aluminiumoxofluoride zeigt, ist die Art der sauren Oberflächenzentren zwar nicht entscheidend für die Aktivierung des Propanmoleküls, sie beeinflussen aber die Selektivität der Oxidationsreaktion. Aus **Abbildung 54** A und B auf Seite 120 geht hervor, dass bis zu einem Vanadiumgehalt von ca. 15 mol-% die Bildung von Propen begünstigt ist. In diesem Konzentrationsbereich von Vanadium besitzen die Katalysatoren fast ausschließlich Lewis-saure Zentren. Eine weitere Erhöhung des Vanadiumgehalts führt zur Ausbildung Brønsted-

saurer Zentren und gleichzeitig zu einer Verringerung der Propenausbeute sowie zur Erhöhung des CO_x -Anteils. Ähnlich wie bei den oxidischen Systemen (siehe Seite 118 ff.) verläuft die Oxidation von Propen zu CO_x an Brønsted-sauren Zentren schneller als die Desorption des gebildeten Propens. So kann das Propenmolekül sehr leicht durch diese Brønsted-Zentren protoniert werden. Daraus resultiert die Entstehung eines reaktiven Carbokations, welches in einer Folgereaktion zu den Produkten der Totaloxidation reagieren kann. An mittelstarken Lewis-sauren Zentren ist die Desorption des Propens begünstigt und die Bildung reaktiver Folgeprodukte wird somit unterdrückt.

3. Kontaktzeit und Langzeitstabilität

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Propanoxidation von der Kontaktzeit (τ) am Beispiel der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide (Probe VZ 10 CP) zeigen, dass der Umsatz von Propan mit steigender Kontaktzeit des Eduktgasgemischs am Katalysator (0,25 bis 1,9 s) von 70 % auf 32 % sinkt (**Tabelle 21**). Dieser Umsatzrückgang von Propan mit steigender Kontaktzeit ist überraschend, lässt sich aber mit einer Veränderung des Adsorptions-/Desorptionsverhältnisses erklären. Normalerweise ist die C-H-Bindungsaktivierung, eingeleitet durch die Adsorption des Propans an der inneren Oberfläche des Katalysators, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion [34, 39, 307]. Bei sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten des Gaseduktgemischs, d. h. bei langen Kontaktzeiten wird demnach die Konkurrenz der Edukte und Produkte um die vorhandenen Adsorptionszentren zugunsten der adsorbierten Produkte verschoben. Daher erfolgt die Desorption der Produkte langsamer und die Reaktion weiterer Edukte kann nicht stattfinden, weil diese nicht an der Festkörperoberfläche adsorbiert und aktiviert werden können.

Tabelle 21: Abhängigkeit der selektiven Propanoxidation von der Kontaktzeit an der Probe VZ 10 CP

Kontaktzeit	X_{Propan}	Y_{Propen}	S_{Propen}	S_{CO}	S_{CO_2}	S_{Methan}	S_{Ethen}
s	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0,25	70,2	6,6	9,4	19,2	6,1	25,1	40,2
0,48	61,5	6,0	9,8	32,0	10,4	18,5	29,3
0,95	40,8	6,1	15,0	54,9	19,4	3,9	68,6
1,90	32,3	4,0	12,4	59,7	26,3	0,6	0,8

Außerdem findet in Abhängigkeit von der Kontaktzeit eine Veränderung der Produktverteilung statt. So sind bei $\tau = 1,9$ s die Selektivitäten der Produkte CO ($S = 60$ %) und CO_2 ($S = 26$ %) relativ hoch, bei $\tau = 0,25$ s wird dagegen die Bildung der Spaltprodukte Ethen ($S = 40$ %) und Methan ($S = 25$ %) unterstützt. Demzufolge begünstigen lange Kontaktzeiten durch den längeren Verbleib der partiell oxidierten Produkte im adsorbierten Zustand die Totaloxidation.

Die Langzeitstabilität der Katalysatoren wurde an zwei ausgewählten Feststoffsystemen getestet. Beim vanadiumdotierten Zirkoniumdioxid änderten sich über einen Zeitraum von 26 Stunden sowohl die Umsätze als auch die Selektivitäten der Produkte nur geringfügig (**Abbildung 55 A**, Seite 123). Bei der umfassenden analytischen Charakterisierung nach dem Langzeitversuch wurden keine Veränderungen der Probenzusammensetzung nachgewiesen.

Da MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen der vanadiumdotierten Aluminiumoxo-fluoride Hinweise auf ein Entweichen flüchtiger fluorhaltiger Vanadiumverbindungen bei erhöhten Calcinierungsbedingungen lieferten, ist außerdem von der aktivsten Probe (VAIF 10 SG) dieser Reihe ein Langzeitversuch durchgeführt worden. Auch im fluoridischen System änderten sich die Propanumsätze und die Ausbeuten von Propen, CO und CO_2 nur unwesentlich (**Abbildung 55 B**, Seite 123). Der Katalysator blieb unter den Reaktionsbedingungen (500 °C) über einen Zeitraum von 42 Stunden stabil, obwohl während dieser Zeit auf der Oberfläche ca. 2 % Kohlenstoff abgeschieden wurden.

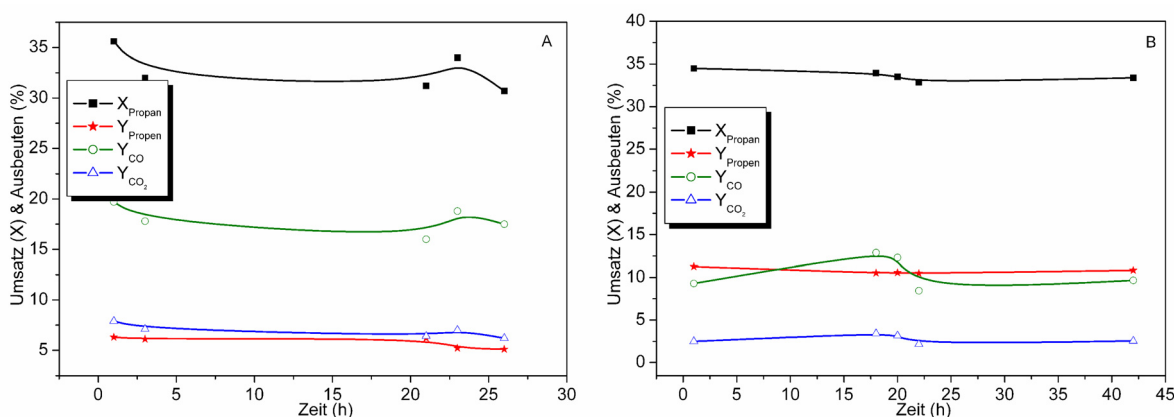


Abbildung 55: Langzeitversuche an den Katalysatoren VZ 10 CP (A) und VAIF 10 SG (B)

5.2 Selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und vom eingesetzten Katalysator können bei der selektiven Methanolveroxidation neben Formaldehyd eine Reihe anderer Produkte erhalten werden. Unter strikter Einhaltung der Reaktionsbedingungen ist es möglich, die innerhalb dieser Arbeit präparierten Katalysatoren untereinander anhand der Methanolverumsätze und des Produktspektrums zu vergleichen. Ein Vorteil besteht darin, dass Methanol wesentlich leichter zu aktivieren ist als Propan. Deshalb kann diese Reaktion schon bei Temperaturen von 350 °C durchgeführt werden (siehe auch Kap. 7.8, Seite 143 ff.), was sich verständlicherweise auf die Stabilität der Katalysatoren günstig auswirkt.

1. Einfluss des Vanadiumgehalts

Bei der selektiven Methanolveroxidation konnten die folgenden Reaktionsprodukte mittels Gaschromatographie nachgewiesen werden:

- Formaldehyd (FA)
- Dimethylether (DME)
- Methylformiat (MF)
- CO₂

An keinem der untersuchten Festkörper wurde Dimethoxymethan (DMM) gebildet. Die Anteile von Dimethylether (DME) und Methylformiat (MF) lagen bis auf zwei Ausnahmen (VAIO 00 und VAIF 00) immer unter 1 % und sind deshalb in den grafischen Darstellungen nicht berücksichtigt. Der Anteil von CO konnte nur berechnet werden, da unter den Versuchsbedingungen keine Trennung von CO und Sauerstoff möglich war. So wurde aus den Selektivitäten der Produkte die Differenz zu 100 % ermittelt, die der Summe aus CO und Wasser entspricht. Da bekannt ist, wie viel Wasser die einzelnen Reaktionsprodukte zusätzlich liefern, konnte daraus die entsprechende Menge an CO errechnet werden.

Unter den Reaktionsbedingungen (350 °C, Strömungsgeschwindigkeit des Eduktgasgemischs = 100 ml/min) wird Methanol schon am undotierten Zirkoniumdioxid zu 28 % umgesetzt (**Abbildung 56 A**, Seite 125). Hier macht sich die höhere Reaktivität des Methanols im Vergleich zum Propan bemerkbar, denn reines Zirkoniumdioxid besitzt nur eine sehr geringe Sauerstoffmobilität.

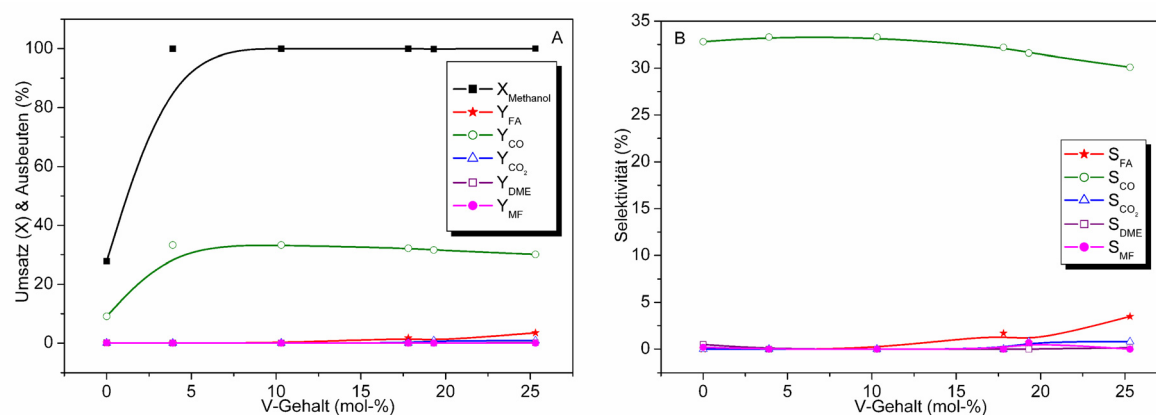


Abbildung 56: katalytische Eigenschaften vanadiumdotierter Zirkoniumdioxide in der selektiven Methanolveroxidation zu Formaldehyd in Abhängigkeit vom Vanadiumgehalt

Die Aktivierung des Methanols erfolgt demnach ausschließlich an den mittelstarken Lewis-sauren Oberflächenzentren des eingesetzten Feststoffs, wobei auch hier die Selektivität zu CO gegenüber den anderen Reaktionsprodukten stark begünstigt ist. Schon eine geringfügige Erhöhung des Vanadiumgehalts auf ca. 5 mol-% führt zu einer signifikanten Umsatzsteigerung. So werden bei allen vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden Methanolumsätze von annähernd 100 % erreicht. Dieser Effekt wird in erster Linie durch die vorhandene Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität der dotierten Feststoffe hervorgerufen.

Ähnlich wie bei der ODH von Propan wird an allen Proben vorwiegend CO gebildet (**Abbildung 56 B**, Seite 125). Wegen der außerordentlich hohen Aktivität wird nur eine maximale Formaldehydausbeute von 3,5 % erreicht. Der Grund für die sehr geringen Formaldehydausbeuten ist sowohl in der hohen Sauerstoffaustauschaktivität als auch in einem ungünstigen Adsorptions-/Desorptionsverhältnis zu suchen. Mittels Adsorptionsuntersuchungen von Methanol (Kapitel 3.2.2, Seite 88) an diesen Proben wurde nachgewiesen, dass Methanol an den basischen Zentren des Zirkoniumdioxids adsorbiert wird und somit eine Reaktion eingeleitet werden kann. Mit steigender Desorptionstemperatur auf 350 °C werden jedoch zunehmend Formiate gebildet. Wahrscheinlich ist die Kontaktzeit des Formaldehyds an der Katalysatoroberfläche lang genug, um die Readsorption des sauren Formaldehyds zu bewirken und damit Folgereaktionen zu initiieren.

Auch bei der Oxidation von Methanol wurde generell ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den katalytischen Eigenschaften und dem Vanadiumgehalt der Proben festgestellt, d. h. für signifikante Methanolumsätze ist eine Vanadiumkonzentration von mindestens 5 bis

10 mol-% notwendig. Allerdings werden bei zu hoher Sauerstoffmobilität und gleichzeitigem Vorhandensein Brønsted-saurer Zentren wie bei der ODH von Propan die Produkte der Totaloxidation (vor allem CO) begünstigt.

2. Einfluss des Wirtsgitters

Der Einfluss der unterschiedlichen Wirtsgitter auf den Methanolumsatz ist nur minimal, spätestens bei einer Vanadiumkonzentration von 20 mol-% liegt der Umsatz in allen Fällen bei nahezu 100 % (**Abbildung 57**, Seite 126).

Interessanterweise ist bei allen undotierten oxidischen Wirtsgittern (ZrO_2 , SiO_2 und $\text{AlO}(\text{OH})$) ein nicht unwesentlicher Methanolumsatz von ca. 30 bis 40 % zu verzeichnen. Hier wird wieder die leichte Aktivierbarkeit des Methanols deutlich. Nur beim reinen Aluminiumoxofluorid liegt der Umsatz unter 10 %. Da die Oberflächenzentren der undotierten Feststoffe hinsichtlich ihrer Acidität einander ähnlich sind (mit Ausnahme des SiO_2), ist dieser Effekt damit zu erklären, dass im Aluminiumoxofluorid bedingt durch die vorwiegend fluoridische Matrix die Sauerstoffmobilität innerhalb des Festkörpers eingeschränkt ist. Dies bedeutet aber auch, dass die, wenn auch geringe Sauerstoffmobilität der Metalloxide ausreichend hoch für geringe Methanolumsätze ist.

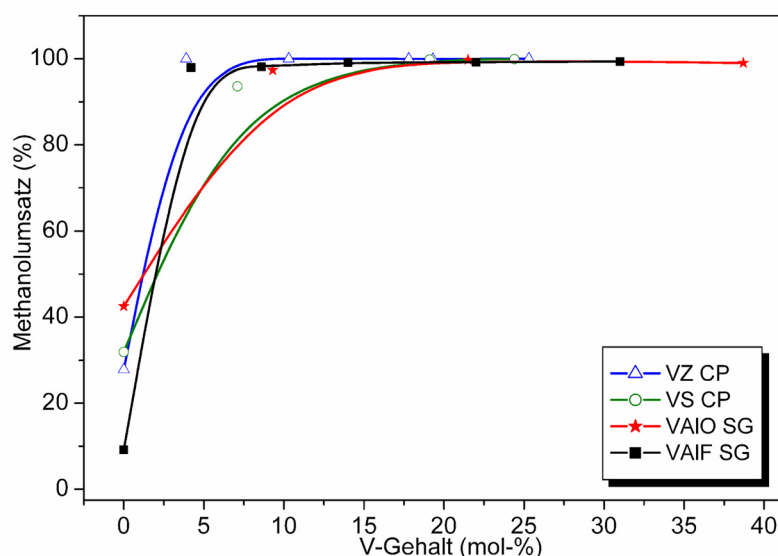


Abbildung 57: Methanolumsatz in Abhängigkeit vom V-Gehalt und von den unterschiedlichen Wirtsgittern

In Abhängigkeit von den Wirtsgittern sind allerdings signifikante Unterschiede in Bezug auf die Formaldehydausbeuten zu verzeichnen. So werden an den vanadiumdotierten Zirkoniumdioxiden mit 0 bis 3,5 % und an den entsprechenden Aluminiumoxiden mit 0 bis 0,6 % nur sehr geringe Mengen an Formaldehyd gebildet (**Abbildung 58**, Seite 127). Dafür ist der Anteil der gebildeten Kohlenstoffoxide (CO_x) mit über 30 % sehr hoch. Der Grund dafür ist – wie schon beim Einfluss des Vanadiumgehalts diskutiert – einerseits in der sehr hohen Sauerstoffmobilität und andererseits in der Gegenwart Brønsted-saurer Zentren zu suchen. Beim vanadiumhaltigen Siliciumdioxid sind die Ausbeuten an Formaldehyd und der Kohlenstoffoxide mit ca. 20 % in etwa gleich. Das Verhalten dieser Proben in der Methanoloxidation wird offenbar durch das auf der Festkörperoberfläche befindliche V_2O_5 mit seiner geringen Sauerstoffmobilität und seinen relativ schwachen sauren Zentren bestimmt. Untersuchungen der Methanoladsorption zeigten zwar relativ starke Si-OCH_3 - und V-OCH_3 -Adsorbate, aber keinerlei Formiatbildung, d. h. Folgereaktionen von bereits gebildetem Formaldehyd sind hier nicht begünstigt.

Bei den vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoriden wird bis zu einem Vanadiumgehalt von ca. 15 mol-% mehr Formaldehyd (25-30 %) als CO_x (15 %) gebildet. Diese höhere Selektivität zum Produkt der Partialoxidation wurde bereits bei der oxidativen Dehydrierung von Propan beobachtet und hängt zum einen mit der sehr hohen Dispersion der Vanadiumoxidspezies in der Aluminiumoxofluoridmatrix und der damit verbundenen teilweisen Fluorkoordination des Vanadiums zusammen. Außerdem tragen die geringe Sauerstoffbeweglichkeit innerhalb des Festkörpers und die Aktivierung an den vorhandenen Lewis-sauren Zentren dazu bei, dass die Desorption des selektiven Oxidationsprodukts Formaldehyd gegenüber anderen Folgereaktionen begünstigt ist.

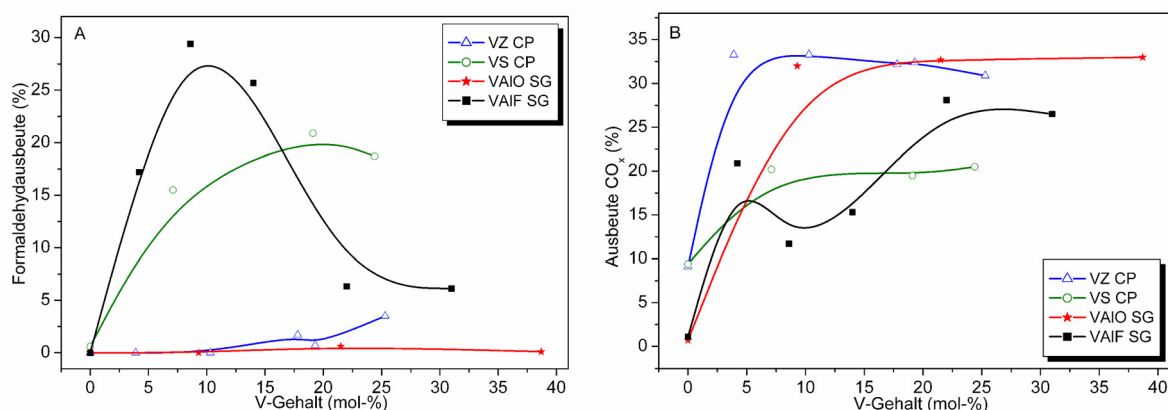


Abbildung 58: Ausbeuten an Formaldehyd (A) und CO_x (B) in Abhängigkeit vom V-Gehalt und den unterschiedlichen Wirtsgittern

Von ähnlich hohen Formaldehydausbeuten berichten Haller *et al.* [62] und Tatibouët *et al.* [63], allerdings bei wesentlich geringeren Methanolumsätzen (45 %). Anzumerken ist an dieser Stelle, dass sich bei den vanadiumdotierten Aluminiumoxofluorid-Katalysatoren, an denen sich relativ viel Formaldehyd bildete, immer ein weißer Feststoff am Reaktorausgang abschied, der mittels Massenspektrometrie als Paraformaldehyd identifiziert werden konnte. Bei diesen Katalysatoren liegen die eigentlichen Formaldehydausbeuten somit in Wirklichkeit noch etwas höher. Bei steigenden Vanadiumkonzentrationen geht die Formaldehydausbeute merklich zu Gunsten der Kohlenstoffoxide zurück. Wie bereits im „Zentrenisoliationsprinzip“ [23, 24] beschrieben (siehe Kapitel 2.1, Seite 7), wirkt die Bildung von Clustern katalytisch aktiver Vanadiumoxidspezies, verbunden mit der Ausbildung Brønsted-saurer Zentren auf der Festkörperoberfläche tatsächlich der Selektivität zum gewünschten Produkt (FA) in der Methanoloxidation entgegen.

Vergleich der selektiven Oxidationsreaktionen

Prinzipiell unterscheiden sich die beiden hier diskutierten selektiven Oxidationsreaktionen (ODH von Propan und Methanoloxidation) darin, dass Propan wesentlich schwerer zu aktivieren ist, als Methanol. Deshalb muss die oxidative Dehydrierung von Propan bei wesentlich höheren Temperaturen (ca. 500 °C) durchgeführt werden, als die Oxidation von Methanol (ca. 350 °C). Außerdem reicht für die Aktivierung des Propans die Gegenwart saurer Oberflächenzentren allein nicht aus, darüber hinaus ist eine hinreichende Redoxaktivität der Katalysatoren notwendig. Aus diesem Grund sind die undotierten Wirtsgitter bei der ODH von Propan völlig inaktiv, bei der selektiven Methanoloxidation zu Formaldehyd hingegen erreichen sie Umsätze zwischen 10 und 40 %.

In fast allen Fällen führt eine Vanadiumdotierung zu einer erheblichen Umsatzsteigerung, wobei ein Maximum in der Region um 15 mol-% Vanadium zu finden ist. Eine Ausnahme bilden die vanadiumhaltigen Siliciumdioxide, die in der ODH von Propan selbst bei hohen Vanadiumkonzentrationen nur einen maximalen Umsatz von ca. 10 % erreichen. Auch die maximalen Ausbeuten der jeweiligen Produkte der Partialoxidation (Propen und Formaldehyd) werden bei Vanadiumgehalten um 15 mol-% erreicht.

Neben dem Vanadiumgehalt ist die Art des Wirtsgitters entscheidend für das Produktspektrum der katalytischen Reaktionen. So reagieren die vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide und die entsprechenden Aluminiumoxide eher unselektiv zu den

Produkten der Totaloxidation (CO und CO_2). Selektiver reagiert das vanadiumhaltige Siliciumdioxidssystem, obwohl auch hier immer noch mehr CO_x , als die entsprechenden Produkte der Partialoxidation gebildet werden. Besonders bemerkenswert allerdings ist das Verhalten der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride. Bis zu einem Vanadiumgehalt von ca. 15 mol-% werden sowohl in der ODH von Propan, als auch in der Methanoloxidation mehr Propen bzw. Formaldehyd als CO_x gebildet. Bei diesem System konnte durch Anwendung einer neuen Synthesemethode eine optimale Anzahl homogen verteilter, katalytisch aktiver Vanadiumoxidspezies in eine Lewis-saure Matrix eingebaut werden. An diesen isolierten, teilweise fluorkoordinierten Vanadiumspezies erfolgt zunächst eine selektive Oxidation der Edukte. Aufgrund der geringen Sauerstoffmobilität im Festkörper können Propen bzw. Formaldehyd schneller von der Lewis-sauren Katalysatoroberfläche desorbieren, sodass weitere Oxidationsprozesse weitgehend unterdrückt werden. Es ist sogar vorstellbar, dass die Katalyse am vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoriden nach einem anderen Mechanismus verläuft als an den vanadiumhaltigen Oxiden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde durch Anwendung unterschiedlicher Präparationstechniken zur Volumendotierung versucht, Vanadium in einer möglichst hohen Dispersion in verschiedene Wirtsgitter (ZrO_2 , SiO_2 , $\text{AlO}(\text{OH})$ und AlF_xO_y) einzubringen. Um die Auswirkungen der Vanadiumdotierung auf die Festkörpereigenschaften zu untersuchen, wurden die Proben einer umfassenden strukturellen und oberflächenchemischen Charakterisierung unterzogen. Der Einfluss des Vanadiumgehalts und der Art des Wirtsgitters auf das katalytische Verhalten wurde am Beispiel der ODH von Propan und der selektiven Methanoloxidation analysiert.

Unter Verwendung von Zirkoniumdioxid als Wirtsgitter wurden mittels Co-Präzipitation bzw. Sol-Gel-Technik vanadiumdotierte Oxide mit ähnlichen Eigenschaften erhalten. Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie, der Raman- und ^{51}V -MAS-NMR-Spektroskopie zeigen, dass Vanadium in der Oxidationsstufe V teilweise und in einer verzerrten Symmetrie in das kristalline Zirkoniumdioxidgitter eingebaut wird. Schon bei kleinen Vanadiumgehalten entstehen anteilig ZrV_2O_7 und ab 20 mol-% Vanadium zusätzlich V_2O_5 als kristalline Verunreinigungen. Die Vanadiumdotierung führt zu einem Anstieg der Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität, wobei ein Maximum bei einer Vanadiumkonzentration von ca. 15 mol-% erreicht wird.

Dieser Effekt wirkt sich auch auf das Verhalten in katalytischen Oxidationsreaktionen aus, bei denen im gleichen Konzentrationsbereich ein Maximum der Propan-, bzw. Methanolumsätze zu verzeichnen ist. Mit steigenden Eduktumsätzen sinken allerdings die

Selektivitäten zu den gewünschten Produkten Propen (ODH von Propan) bzw. Formaldehyd (Methanoloxidation). Die Ursachen dafür sind einerseits in der hohen Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität der Feststoffe zu suchen, denn je mehr aktiver Sauerstoff sich auf den Katalysatoroberflächen befindet, desto leichter können die entsprechenden Edukte zu den Produkten der Totaloxidation (CO und CO₂) oxidiert werden. Andererseits werden auf den vanadiumdotierten Zirkoniumdioxidoberflächen mit zunehmendem Vanadiumgehalt Brønsted-saure Zentren ausgebildet. Sie begünstigen die Protonierung des Propanmoleküls unter Bildung von reaktiven carbokationischen Intermediaten, die dann sehr leicht zu den Kohlenstoffoxiden weiter reagieren können. Bei der selektiven Methanoloxidation sind eher die basischen Zentren des Wirtsmaterials (ZrO₂) verantwortlich dafür, dass bereits gebildeter Formaldehyd readsorbiert wird und Folgereaktionen zu CO und CO₂ stattfinden.

In ähnlicher Weise ändern sich die Sauerstoffaustauschaktivität, die sauren Eigenschaften und damit auch das katalytische Verhalten der anderen betrachteten Systeme mit steigendem Vanadiumgehalt. Allerdings sind in Abhängigkeit von den Wirtsgittern beträchtliche Unterschiede hinsichtlich des Einbaus von Vanadium ins Gitter, der Art der sauren Zentren auf der Oberfläche, des Mechanismus des Sauerstoffaustauschs und der katalytischen Eigenschaften zu verzeichnen.

In das Siliciumdioxidgitter konnte selbst bei geringen Vanadiumkonzentrationen kein Vanadium eingebaut werden, weil offenbar die Differenz der theoretischen Ionenradien von Vanadium(V) und Silicium(IV) für eine entsprechende Substitution zu groß ist. Deshalb kristallisiert die Vanadiumkomponente als V₂O₅ auf der Oberfläche des Siliciumdioxids, woraus sich mit zunehmendem Vanadiumanteil folgende Änderungen der Feststoffeigenschaften ergeben:

- massive Schrumpfung der spezifischen Oberflächen
- sehr geringe Sauerstoffmobilität und Sauerstoffaustauschaktivität
- keine, bzw. relativ schwache saure Oberflächenzentren
- keine Formiatbildung in der Methanoladsorption

Die geringe Acidität der Katalysatoroberflächen und die kaum vorhandene Sauerstoffmobilität und -austauschaktivität führen zu einer außerordentlich niedrigen katalytischen Aktivität in der ODH von Propan. Daher ist bei den vanadiumhaltigen Siliciumdioxiden die Selektivität zu Propen auch höher als bei den aktiven Zirkoniumdioxidkatalysatoren, durch den sehr geringen Propanumsatz liegt jedoch die Propenausbeute unter 3 %. Da sich

Methanol leichter aktivieren lässt, reicht hier die geringe Sauerstoffmobilität aus, um einen hohen Umsatz zu gewährleisten und es werden Formaldehydausbeuten von immerhin 20 % erreicht. Die in diesen Katalysatoren vorhandenen Oberflächenzentren verhindern die Readsorption von Formaldehyd und unterdrücken somit die Bildung der Kohlenstoffoxide.

Sowohl bei den vanadiumdotierten Aluminiumoxiden als auch bei den entsprechenden Aluminiumoxofluoriden wird Vanadium in der Oxidationsstufe IV in das jeweilige Wirtsgitter eingebaut (**Tabelle 22**). Im Gegensatz zu den anderen Oxiden werden bei diesen Systemen keine kristallinen Nebenphasen gebildet. Obwohl in beiden Fällen eine maximale katalytische Aktivität bei einem Vanadiumgehalt von 10 bis 15 mol-% beobachtet wird, unterscheiden sich die Oxofluorid- und Oxidsysteme signifikant in ihrem katalytischen Verhalten. Die vanadiumdotierten Aluminiumoxide verfügen über austauschaktiven Sauerstoff und Brønsted-saure Zentren an der Oberfläche und oxidieren deshalb Propan bzw. Methanol hauptsächlich zu den Kohlenstoffoxiden.

Tabelle 22: Eigenschaften vanadiumdotierter Aluminiumoxide und -oxofluoride

	V-dotierte $\text{AlO}(\text{OH})$	V-dotierte AlF_xO_y
XRD	Wirtsgitter: $\text{AlO}(\text{OH})$ mit steigendem V-Gehalt steigt die Amorphizität der Proben	alle Proben sind röntgenamorph
Raman	keine vanadiumhaltigen Verunreinigungen	
Oxidationsstufe und Koordination des V	V(IV) in Sauerstoffkoordination	V(IV) in Sauerstoff- und Fluorkoordination
BET-Oberfläche	undotierte Probe: $217 \text{ m}^2/\text{g}$ 20 mol-% V: $105 \text{ m}^2/\text{g}$	undotierte Probe: $139 \text{ m}^2/\text{g}$ 20 mol-% V: $150 \text{ m}^2/\text{g}$
TPIE	sehr austauschaktiv	keine Austauschaktivität
Oberflächenacidität	10-20 mol-% V: LZ und BZ 40 mol-% V: nur BZ	5-15 mol-% V: fast ausschließlich LZ 20 mol-% V: LZ und BZ
Katalyse	sehr aktiv, wenig selektiv	aktiv und sehr selektiv

Beim katalytisch etwas weniger aktiven fluoridischen System wird dagegen ein viel höherer Anteil an den gewünschten Zielprodukten Propen bzw. Formaldehyd erhalten. Dieses bemerkenswerte Verhalten der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride in den selektiven Oxidationsreaktionen basiert auf folgenden Eigenschaften:

1. Die hohe Dispersion der Vanadiumoxidspezies in der Aluminiumoxofluoridmatrix unter Ausbildung von V-O-Al- und V-F-Al-Brücken hat zur Folge, dass das Anionenteilgitter maßgeblich durch die vorhandenen Fluoridionen bestimmt wird. Die daraus resultierende veränderte Redoxaktivität des Vanadiums und die sehr niedrige Sauerstoffmobilität im Feststoff begünstigen die Selektivität zu den partiellen Oxidationsprodukten Propen und Formaldehyd.
2. Durch die Abwesenheit bzw. sehr geringe Konzentration an Brønsted-sauren Oberflächenzentren können Protonierungen der Edukte und damit reaktive carbokationische Intermediate vermieden werden, was sich ebenfalls vorteilhaft auf die Selektivität der hier beschriebenen Oxidationsreaktionen auswirkt.

Da die Variation des Vanadiumanteils in der Regel beide Parameter beeinflusst, kann aus den vorliegenden Ergebnissen nicht abgeleitet werden, welche der Eigenschaften sich stärker auf das katalytische Verhalten auswirkt. Anscheinend beeinflussen beide Faktoren den Mechanismus der selektiven Oxidation an diesem neuen Katalysatorsystem.

Die Synthese Metalloxid-geträgerter vanadiumhaltiger Katalysatoren erfolgte bisher überwiegend durch Imprägnierung. Es finden sich in der Literatur kaum Hinweise auf volumendotierte Phasen. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen jedoch, dass sich auch die Volumendotierung von Vanadium in geeignete Wirtsgitter zur Präparation derartiger Katalysatoren eignet. Für den Verlauf selektiver Oxidationsreaktionen ist dabei eine optimale Konzentration redoxaktiver Zentren auf der Katalysatoroberfläche auf der einen Seite und möglichst Lewis-saurer Zentren auf der anderen Seite entscheidend. Die unter diesen Aspekten günstigsten Bedingungen sind beim vanadiumdotierten Aluminiumoxofluorid gegeben, welches unter Nutzung einer neu entwickelten Sol-Gel-Synthese optimale Oberflächenzentren ausbildet. An diesem System sollten daher weitere Untersuchungen zum Mechanismus der selektiven Oxidation und zur Optimierung der Katalysatorpräparation durchgeführt werden. Denkbar wäre beispielsweise eine zusätzliche Dotierung mit Magnesium, um die Acidität der Feststoffoberflächen zu variieren. Daneben könnten auch andere fluoridische Wirtsgitter, z. B. MgF_2 , zum Einsatz kommen.

7 Experimenteller Teil

Zur Synthese von vanadiumdotierten Metalloxiden bzw. -oxofluoriden wurden im Wesentlichen zwei Präparationsmethoden angewendet, die Co-Präzipitation und die Sol-Gel-Methode. Alle Ansätze wurden auf 5 g des gewünschten Produkts berechnet, der nominale Vanadiumgehalt wurde zwischen 0 und maximal 40 mol-% abgestuft.

7.1 Synthese der vanadiumdotierten Zirkoniumdioxide

Co-Präzipitation - Cryogelphasen:

NH_4VO_3 wurde unter Erwärmen auf 60 °C in Wasser gelöst. Zu dieser Vanadatlösung wurde unter kräftigem Rühren eine wässrige Lösung von $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ gegeben. Diese klare Lösung wurde anschließend mit einer 25 %igen wässrigen Ammoniaklösung versetzt, bis der pH-Wert zwischen 9 und 10 lag und bei weiterem Zutropfen kein Niederschlag mehr ausfiel. Das Präzipitat wurde abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis der Chlorid-Nachweis des Filtrats mittels AgNO_3 negativ war. In **Tabelle 23** auf Seite 135 sind die entsprechenden Stoffmengenverhältnisse der eingesetzten kommerziellen Ausgangsstoffe in Abhängigkeit vom Vanadiumgehalt angegeben.

Zum Entfernen des Lösungsmittels wurden die Filterkuchen in den Metalleinsatz eines Gefriertrockners (Christ Alpha 2-4) überführt, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend 24 h gefriergetrocknet, bis eine Endtemperatur von 17 °C und ein Enddruck von 8 Pa erreicht waren. Die abschließende Calcinierung der Cryogele erfolgte in einem

Tabelle 23: Stoffmengenverhältnisse der Ausgangsstoffe zur Darstellung von VZ 00-25 CP

Anteil VO _x /mol-%	ZrOCl ₂ · 8 H ₂ O	NH ₄ VO ₃
0	40,60 mmol (13,08 g)	0 mmol (0 g)
5	38,57 mmol (12,43 g)	2,03 mmol (0,24 g)
10	36,54 mmol (11,77 g)	4,06 mmol (0,47 g)
15	34,51 mmol (11,12 g)	6,09 mmol (0,71 g)
20	32,48 mmol (10,46 g)	8,12 mmol (0,95 g)
25	30,45 mmol (9,81 g)	10,15 mmol (1,19 g)

horizontalen Röhrenofen bei 550 °C (300 min, Aufheizgeschwindigkeit des Ofens 5 °C/min) in einem Luftstrom (20 ml/min). Die Probenbezeichnung dieser Feststoffe lautet **VZ 00 CP** bis **VZ 25 CP**.

Diese Synthesemethode wurde in zweifacher Hinsicht abgewandelt:

1. statt des eigentlichen Lösungsmittels Wasser wurde ein Gemisch aus Wasser und *tert.*-Butanol im Verhältnis 2 : 3 eingesetzt – diese Probe wird mit **VZ 10 BuOH CP** bezeichnet
2. vor dem Abfiltrieren alterten die Präzipitate unter Rückflussbedingungen bei 100 °C für 12, 24, 48 bzw. 96 Stunden - die Bezeichnung dieser Proben lautet **VZ 10 12h** bis **VZ 10 96h CP**

Sol-Gel-Methode – Cryogelphasen:

In einem Becherglas wurden Zr(OBu)₄ und VO(OPr)₃ in getrocknetem Ethanol gelöst. Eine zweite Lösung, bestehend aus getrocknetem Ethanol, konzentrierter Salzsäure und Wasser, wurde langsam zur Alkoxid-Alkohol-Lösung unter starkem Rühren getropft. Die Gelbildung wurde durch Erwärmen auf 70 °C gefördert. Das Stoffmengenverhältnis der Ausgangsstoffe Zr(OBu)₄, Salzsäure und Wasser betrug 1 : 1.05 : 3.6. In Abhängigkeit vom Vanadiumgehalt variierte die Zeit bis zur vollständigen Gelbildung zwischen 15 Minuten und 96 Stunden. Die Probenbezeichnung lautet **VZ 00 SG** bis **VZ 25 SG**. In **Tabelle 24** auf Seite 136 sind die Stoffmengenverhältnisse der eingesetzten kommerziellen Ausgangsstoffe angegeben, wobei beachtet werden muss, dass es sich hierbei um Angaben der reinen Stoffe handelt.

Tabelle 24: Stoffmengenverhältnisse der Ausgangsstoffe zur Darstellung von VZ 00-25 SG

Anteil VO _x /mol-%	Zr(OBu) ₄	VO(OPr) ₃
0	44,70 mmol (17,15 g)	0 mmol (0 g)
5	42,46 mmol (16,29 g)	2,23 mmol (0,55 g)
10	40,23 mmol (15,43 g)	4,47 mmol (1,09 g)
15	37,99 mmol (14,58 g)	6,71 mmol (1,64 g)
20	35,76 mmol (13,72 g)	8,94 mmol (2,18 g)
25	33,52 mmol (12,86 g)	11,17 mmol (2,73 g)

Da das Zr(OBu)₄ in 80 %iger Lösung und das VO(OPr)₃ 98 %ig vorlag, mussten die Mengenverhältnisse entsprechend umgerechnet werden. Die Alkogelee wurden anschließend unter den gleichen Bedingungen getrocknet und calciniert, wie die eingangs beschriebenen Co-Präzipitate.

7.2 Synthese der vanadiumhaltigen Siliciumdioxide

NH₄VO₃ wurde unter Erwärmen auf 60 °C gelöst. In einem zweiten Becherglas wurde das Si(OEt)₄ mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert < 1 eingestellt und anschließend zu der Vanadatlösung getropft (Stoffmengenverhältnisse siehe **Tabelle 25**).

Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus Wasser und *tert.*-Butanol im Verhältnis 2 : 3 eingesetzt. Nach der Fällung mit Ammoniaklösung wurden die Präzipitate nach gleicher Prozedur behandelt, wie die Proben VZ 00-25 CP (Waschen, Gefriertrocknung und Calciniierung). Die Bezeichnung dieser Feststoffe lautet **VS 00 CP** bis **VS 25 CP**.

Tabelle 25: Stoffmengenverhältnisse der Ausgangsstoffe zur Darstellung von VS 00-25 CP

Anteil VO _x /mol-%	Si(OEt) ₄	NH ₄ VO ₃
0	83,2 mmol (17,33 g)	0 mmol (0 g)
5	79,04 mmol (16,47 g)	4,16 mmol (0,49 g)
15	70,72 mmol (14,73 g)	12,48 mmol (1,46 g)
25	62,40 mmol (13,00 g)	20,80 mmol (2,43 g)

7.3 Synthese der vanadiumdotierten Aluminiumoxide

$\text{Al}(\text{OiPr})_3$ wurde in Wasser in einem Stoffmengenverhältnis $\text{Al}(\text{OiPr})_3$: Wasser von 1 : 110 suspendiert. Zur Einleitung der Hydrolyse wurde diese Suspension 2 h unter Rückfluss bei 90 °C erwärmt, wobei ein γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ -Präzipitat entstand. Die vollständige Hydrolyse verlief nach Zugabe von konzentrierter Salpetersäure in einem Stoffmengenverhältnis $\text{Al}(\text{OiPr})_3$: HNO_3 von 1 : 0.15 und weiterer Erwärmung (6 h) unter obigen Bedingungen. Nach der Zugabe des Katalysators (HNO_3) bildete sich ein klares γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ -Sol, welches unter Rühren mit $\text{VO}(\text{OPr})_3$ versetzt wurde (Stoffmengenverhältnisse siehe **Tabelle 26**). Nach Abkühlen der Lösung und Alterung über Nacht wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der entstandene Feststoff unter folgenden Bedingungen calciniert:

Aufheizgeschwindigkeit des Ofens: 5 °C/min, Luftstrom (20 ml/min)

1 h 150 °C; 1 h 200 °C; 1 h 250 °C; 1 h 300 °C und 5 h 350 °C

Die Probenbezeichnung lautet **VAIO 00 SG** bis **VAIO 40 SG**.

Tabelle 26: Stoffmengenverhältnisse der Ausgangsstoffe zur Darstellung von VAIO 00-40 SG

Anteil VO_x /mol-%	$\text{Al}(\text{OiPr})_3$	$\text{VO}(\text{OPr})_3$
0	98,08 mmol (20,03 g)	0 mmol (0 g)
10	88,27 mmol (18,03 g)	9,81 mmol (2,40 g)
20	78,46 mmol (16,03 g)	19,62 mmol (4,79 g)
40	58,85 mmol (12,02 g)	39,23 mmol (9,58 g)

7.4 Synthese der vanadiumdotierten Aluminiumoxofluoride

$\text{Al}(\text{OiPr})_3$ wurde in trockenem Isopropanol unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter starkem Rühren eine Lösung aus wasserfreiem Fluorwasserstoff in Diethylether in einem Stoffmengenverhältnis Aluminium : Fluor von 1 : 2 langsam (ggf. unter Eiskühlung) zur Alkoxid-Alkohol-Lösung getropft. Die Gelbildung begann sofort. Zu diesem „weichen“ Gel wurde eine Lösung der entsprechenden Menge $\text{VO}(\text{OPr})_3$ in Isopropanol, die mit einer stöchiometrischen Menge Wasser (bezogen auf die verbleibenden Propoxidgruppen am $\text{AlF}_x(\text{OiPr})_{3-x}$) versetzt war, gegeben.

Tabelle 27: Stoffmengenverhältnisse der Ausgangsstoffe zur Darstellung von VAIF 00-25 SG

Anteil VO _x /mol-%	Al(OiPr) ₃	VO(OPr) ₃
0	61,00 mmol (12,44 g)	0 mmol (0 g)
5	57,95 mmol (11,82 g)	3,05 mmol (0,74 g)
10	54,90 mmol (11,20 g)	6,10 mmol (1,49 g)
15	51,85 mmol (10,58 g)	9,15 mmol (2,23 g)
20	48,80 mmol (9,95 g)	12,20 mmol (2,98 g)
25	45,75 mmol (9,33 g)	15,25 mmol (3,72 g)

Die Stoffmengenverhältnisse der eingesetzten kommerziellen Ausgangsstoffe sind in **Tabelle 27** aufgelistet. Nach einer Alterung über Nacht wurde das Lösungsmittel unter Vakuum bei 70 °C entfernt und der entstandene Feststoff unter den gleichen Bedingungen wie die Proben VAIO 00-40 SG calciniert. Die Bezeichnung dieser Proben lautet **VAIF 00 SG** bis **VAIF 25 SG**.

7.5 Standardcharakterisierung

Elementaranalyse:

Die Bestimmung der Gehalte an C, H und N in den katalytischen Materialien erfolgte in der analytischen Abteilung „Elementaranalyse“ des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin an einem Leco CHNS-923 Analysator mit einer VTF 900-Erweiterung.

Metallgehaltsbestimmung (V, Zr, Al und Si):

Die Bestimmung der Metallgehalte erfolgte mit Hilfe der ICP-OES an einem Unicam 701 Emissionsspektrometer (Leistung 1,0 kW) in der analytischen Abteilung des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin. Das Gerät wurde mit den entsprechenden Atomspektroskopiestandardlösungen kalibriert. Die Einwaagen der Proben betrugen ca. 10 mg. Die zirkonium- und siliciumhaltigen schwerlöslichen Verbindungen wurden in 40 %iger wässriger Fluorwasserstoffsäure gelöst, wobei der vorhandene Überschuss an HF mit Borsäure maskiert wurde. Die aluminiumhaltigen schwerlöslichen Verbindungen wurden

mit jeweils 100 mg Na_2CO_3 und K_2CO_3 gemischt und in einem Pt-Tiegel für 20 min geschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Schmelze in dest. Wasser gelöst, in einen Messkolben überführt und mit 10 %iger HCl auf einen pH-Wert von ca. 2-3 eingestellt. Um bei der Kalibrierung ähnliche Bedingungen zu gewährleisten, wurden die Standardlösungen mit den gleichen Chemikalien versetzt, wie die entsprechenden Analysenlösungen.

Bestimmung des Fluoridgehalts:

Von den fluoridhaltigen Proben wurden 20-50 mg mit einer Mischung aus 500 mg Na_2CO_3 und 500 mg K_2CO_3 versetzt und anschließend 20 min in einem Pt-Tiegel geschmolzen. Die Schmelze wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden vor dem Überführen in die *Seel*-Apparatur [297] langsam 20 ml konz. H_2SO_4 und ca. 1 g SiO_2 gegeben. Durch diese Prozedur und anschließender Behandlung mit Wasserdampf kondensiert in der Apparatur H_2SiF_6 . Die Bestimmung des Fluorid-Gehalts in den entstandenen wässrigen Lösungen erfolgte mit einer fluoridsensitiven Elektrode. Die Kalibrierung erfolgte mit entsprechenden Standardlösungen.

Röntgenpulverdiffraktometrie:

Die Phasenzusammensetzung und die Kristallinität der einzelnen Proben wurden mittels Pulverdiffraktometrie an einem XRD 7 (Bragg-Brentano-Geometrie) der Firma Rich. Seiffert & Co., Freiberg, unter Nutzung der CuK_α -Strahlung ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) bestimmt.

Raman-Spektroskopie:

An ausgewählten Proben wurden Ramanspektren an einem DILOR XY-Instrument, ausgerüstet mit einer N_2 -gekühlten CCD-Kamera als Detektor unter Nutzung eines BH2-Olympus Mikrokopes, in der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung aufgenommen. Angeregt wurden die Feststoffe mit 5-10 mW der Wellenlänge 514,5 nm eines Ar^+ -Lasers (ILA 120-1, Carl Zeiss Jena). Zur Dokumentation der Messstelle auf den Probenoberflächen wurde ein 10x- bzw. 50x-Objektiv eingesetzt.

MAS-NMR-Spektroskopie:

Die Festkörper NMR-Experimente wurden an einem Bruker AVANCE 400 Spektrometer, unter Nutzung eines 2,5 und 4,0 mm Probenkopfes, durchgeführt. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur durch Messung der ^{19}F - ($I = 1/2$, 376,5 MHz), ^{27}Al - ($I = 5/2$, 104,3 MHz) und ^{51}V - ($I = 7/2$, 105,2 MHz) Kerne aufgenommen. Die Rotationsgeschwindigkeiten betrugen 30 kHz für die Spektrenaufnahme der ^{19}F -Kerne und 10 bzw. 30 kHz für die ^{51}V - und ^{27}Al -Kerne. Als Referenzsubstanzen für die chemischen Verschiebungen der ^{19}F -, ^{27}Al - und ^{51}V -Kerne dienten CFCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ und VOCl_3 . Alle Spektren sind mit linear prediction und anschließender Basislinienkorrektur ausgewertet worden.

ESR-Spektroskopie:

Die ESR-Spektren wurden an einem X-Band ESR-Spektrometer ERS 300 bei Raumtemperatur, -196 °C und -269 °C aufgenommen. Die Mikrowellenleistung betrug bei den Messungen 10 dB.

FTIR-Spektroskopie:

FTIR-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem Digilab Excalibur FTS 3000-Spektrometer durchgeführt. Ungefähr 250 mg CsI (für optische Zwecke, Fluka) bzw. 400 mg KBr (für die Spektroskopie, Merck) wurden mit 1,5 mg der Probe gemischt und mit einem Pressdruck von 5 t zu Tabletten verpresst. Diese Tabletten wurden anschließend in Transmission (2,5 kHz, 64 Scans) mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} in einem Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} vermessen.

Stickstoff-Tieftemperaturadsorption:

Die spezifischen Oberflächen der Feststoffe S_{BET} , sowie die Porenvolumina V_p und die häufigsten Porendurchmesser $d_{p,\text{max}}$ wurden am ASAP 2010 (Micromeritics Instrument Corp., USA) auf der Grundlage der BET- und der BJH-Methode ermittelt [234, 235]. Als Analysengas diente Stickstoff. Vor den eigentlichen Messungen wurden die Proben unter Vakuum bei 150 °C ausgeheizt.

Elektronenmikroskopie (SEM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX):

Die Morphologie ausgewählter calcinierter Proben wurde mittels Elektronenmikroskopie (System JEOL-JSM-6060) detektiert, welche gekoppelt war mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (RÖNTEC UHV Dewar Detektor). Als Auswertesoftware zur Bestimmung der Elementzusammensetzung diente das Programm QuanTax 1.5. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Proben wurden diese wahlweise mit einem dünnen Goldfilm bedampft.

7.6 Temperaturprogrammierter Sauerstoffisotopenaustausch (TPIE)

Die ^{18}O - Austauschuntersuchungen wurden in einem Quarzreaktor, welcher online an ein Massenspektrometer gekoppelt war, durchgeführt (**Abbildung 59**). Dazu wurden ca. 300 mg der Probe für 1 h bei 400 °C in einem Ar-Strom (ca. 200 Pa) ausgeheizt, um Wasser, CO_2 und andere an der Katalysatoroberfläche befindlichen Substanzen zu entfernen. Nach dem Abkühlen auf 100 °C wurde ein Gasgemisch bestehend aus Ar, $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ in einem Verhältnis von 1 : 2 : 2 in die Messapparatur dosiert und anschließend ein Enddruck von 100 Pa eingestellt. Nach einer Wartezeit von 30 min wurde der Reaktor mit einer konstanten Heizgeschwindigkeit von 10 °C/min auf 700 °C aufgeheizt und die Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur mit einem Massenspektrometer (QMG 421 I, Pfeiffer Vacuum GmbH) bestimmt.

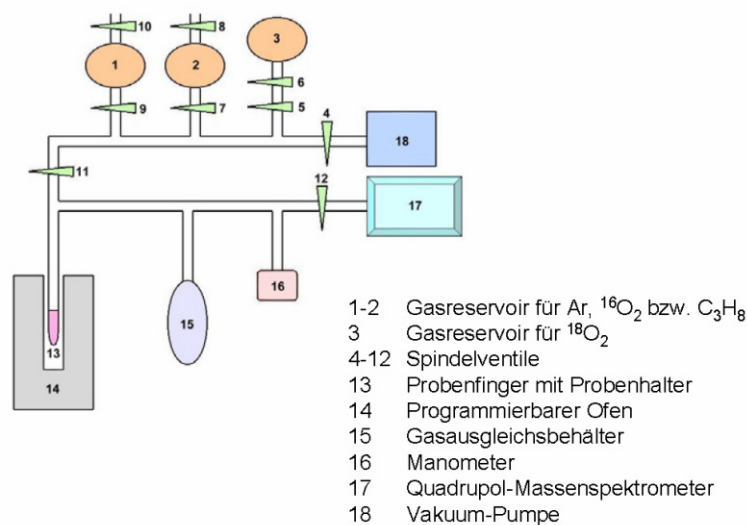


Abbildung 59: Apparatur zur Messung des Sauerstoffisotopenaustauschs [190]

In analoger Weise wurde die Propanoxidation in $^{18}\text{O}_2$ -haltiger Gasphase untersucht. Das Gasgemisch für diese Messungen bestand dabei aus Ar, $^{18}\text{O}_2$ und Propan in einem Verhältnis von 1 : 2 : 4 ($p = 100 \text{ Pa}$). Die Einsatztemperatur des Beginns der Oxidationsreaktion und die Zusammensetzung der entstandenen Produkte wurden massenspektrometrisch bestimmt.

7.7 Adsorptionsuntersuchungen

Pyridinadsorption – Fotoakustik (Py-PAS):

Lewis-saure Zentren und Brønsted-saure Zentren wurden mittels FTIR-Fotoakustikspektroskopie nach der Pyridinadsorption untersucht. Die Beladung mit Pyridin erfolgte bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Einspritzen von $30 \text{ }\mu\text{l}$ Pyridin in den Trägergasstrom (10 ml/min N_2). Nach der Adsorption wurde 15 min mit Stickstoff gespült, um physisorbiertes Pyridin von der Festkörperoberfläche zu entfernen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der behandelte Feststoff in die Fotoakustikzelle überführt und das entsprechende Spektrum aufgenommen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte in einer MTEC 300 Fotoakustikzelle an einem Digilab Excalibur FTS 3000-Spektrometer ($2,5 \text{ kHz}$, 64 Scans) mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} in einem Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} . Zur Auswertung wurden alle Spektren auf 100 \% Transmission bei einer Wellenzahl von $629,39 \text{ cm}^{-1}$ normiert. Zu vergleichenden Zwecken wurde direkt nach dem Ausheizen jeweils eine unbeladene Probe vermessen.

Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD):

Ca. 250 mg der Probe wurden in einem Quarz-Strömungsreaktor (6 mm Durchmesser) 1 h bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf $120 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte ein 2-stündiges Spülen mit Ammoniak im Trägergasstrom (35 ml/min N_2). Nach weiterem Abkühlen auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein Temperaturprogramm bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (Aufheizgeschwindigkeit ($10 \text{ }^\circ\text{C/min}$)) gestartet. Die Ammoniakdesorption wurde mittels FTIR-Spektroskopie (FTIR-System 2000 der Fa. Perkin Elmer) mit 3 Scans/min und einer Auflösung von 4 cm^{-1} verfolgt. Das TPD-Profil wurde anhand der Schwingungsbande von Ammoniak bei 930 cm^{-1} ermittelt. Die desorbierte Menge Ammoniak wurde in einem Überschuss an 0.1 N Schwefelsäure aufgenommen und durch Rücktitration mit NaOH bestimmt.

Bestimmung der Adsorbatstrukturen von Methanol mittels *in situ* FTIR-Spektroskopie:

Aus 70 mg der Probe wurde mit einem Pressdruck von ca. 3t ein freitragender Pressling präpariert. Von diesem Material wurde in einer *in situ* Zelle mit CaF₂-Fenstern mittels FTIR-Spektroskopie (Bruker IFS 66, Auflösung 2 cm⁻¹, 100 Scans) ein Grundspektrum im Bereich von 4000-1000 cm⁻¹ aufgenommen. Anschließend wurde die Probe bei 350 °C, unter einem Ar-Strom (60 ml/min), 1 h ausgeheizt und nach Abkühlen auf RT und evakuieren auf $5 \cdot 10^{-2}$ Pa erneut ein Spektrum aufgenommen. Die Adsorption erfolgte durch schrittweise (alle 2 min) Beladung der Zelle mit Methanol bis zur Sättigung. Dazu wurde durch einen mit Methanol gefüllten Sättiger bei Raumtemperatur ein Ar-Strom (60 ml/min) geleitet. Zur Desorption wurde die Zelle mit einem definierten Temperaturprogramm (10 °C/min) aufgeheizt und jeweils bei 100, 150, 200, 250, 300 und 350 °C ein Spektrum aufgenommen.

7.8 Katalytische Untersuchungen

Die selektiven Oxidationsreaktionen wurden in einem vertikalen Quarzglasreaktor (Innendurchmesser 6 mm, Siebboden aus Quarzwolle) durchgeführt. Um vergleichbare Messbedingungen (Schütthöhen der Katalysatoren, Strömungsgeschwindigkeiten der Gasgemische) zu erzeugen, sind die Katalysatoren vor dem Einbringen in den Reaktor mit einem Pressdruck von 5 t zu Tabletten verpresst, aufgemörsert und anschließend mit einer Siebfraktion von 0,25-0,30 mm gekörnt worden. Die Leitungszuführung für das Eduktgasgemisch bestand aus Teflon und war beheizt. Die vom Reaktor abführende Leitung bestand aus Edelstahl und wurde auf ca. 150 °C beheizt, da bei selektiven Oxidationsreaktionen sehr viel Wasser entsteht, welches möglichst nicht in der Leitung kondensieren sollte. Vor Beginn der katalytischen Reaktion wurden die Proben bei den entsprechenden Reaktionstemperaturen im Trägergasstrom (N₂ oder He) für 1 h *in situ* ausgeheizt um oberflächengebundenes Wasser von den Katalysatoroberflächen zu entfernen.

Selektive Oxidation von Propan:

Die selektive Propanoxidation wurde bei 500 °C durchgeführt. 100 mg der gekörnten Probe wurden zur besseren Wärmeabführung mit 300 mg Quarz gemischt. Die Zusammensetzung der Gasphase betrug 20 vol-% N₂, 50 vol-% O₂ und 30 vol-% Propan mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 35,5 ml/min. Die Regelung des Gasphasengemischs erfolgte

durch einen kalibrierten Massendurchflussregler der Firma MKS. Die Produktzusammensetzung wurde mit einem Gaschromatographen der Firma Shimadzu GC-17 A mittels einer Kohlenstoffmolekularsiebsäule (2 m) (Detektor-WLD) und einer HP-Plot/Al₂O₃ Kapillarsäule (50 m) (Detektor-FID) bestimmt. Die Kontaktzeit, definiert als Quotient aus dem Katalysatorvolumen und der Strömungsgeschwindigkeit des Eduktgasgemischs, betrug bei den meisten Messungen 1,9 s. An ausgewählten Proben wurde bei unterschiedlichen Kontaktzeiten (1,9, 0,95, 0,48 und 0,25 s) gemessen.

Selektive Oxidation von Methanol:

Die selektive Methanoxidation wurde bei 350 °C durchgeführt, die Katalysatormenge betrug 100 mg. Der Sauerstoff wurde durch einen mit Methanol gefüllten und auf 50 °C temperierten Sättiger geleitet. Die Eduktzusammensetzung betrug somit 10 vol-% O₂, 5 vol-% Methanol und 85 vol-% He, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml/min. Die Produktzusammensetzung wurde mit einem Gaschromatographen der Firma Shimadzu GC-17 A mittels einer gepackten Säule, Porapak Q (2 m) (Detektor WLD) und einer DB 5 Kapillarsäule (60 m) (Detektor FID) detektiert. Die Kontaktzeit wurde auf 0,1 s eingestellt.

7.9 Verwendete Chemikalien

kommerzielle Ausgangsstoffe:

Zirkoniumoxochlorid Octahydrat, ≥ 99 %	ZrOCl ₂ · 8 H ₂ O	Fluka
Zirkonium(IV)-butoxid, 80 %ig in <i>tert.</i> -Butanol	Zr(OBu) ₄ /C ₄ H ₉ OH	Fluka
Tetraethoxysilan, ≥ 99 %	Si(OEt) ₄	Fluka
Aluminiumtriisopropoxid, ≥ 98 %	Al(OiPr) ₃	Aldrich
Vanadium(V)-oxidtripropoxid, ≥ 98 %	VO(OPr) ₃	Aldrich
Ammoniumvanadat, p. a.	NH ₄ VO ₃	Universitätsbestand

Hilfsmittel:

Ammoniak-Lösung, 25 %ig	$\text{NH}_3 \text{ aq.}$	Fluka
Silbernitrat, reinst, p. a.	AgNO_3	Universitätsbestand
<i>tert.</i> -Butanol, 99,6 %ig	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	Aldrich
Ethanol, getrocknet	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Universitätsbestand
Isopropanol, getrocknet	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Universitätsbestand
Diethylether, getrocknet	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Fluka
Tetrabutylammoniumhydroxid, 40 %ig in Wasser	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	Aldrich
Salzsäure, 36-38 %ig	HCl	J. T. Baker
Schwefelsäure, 98 %ig	H_2SO_4	Fluka
Salpetersäure, 65 %ig	HNO_3	Riedel-de Haën
Borsäure, p. a.	H_3BO_3	Riedel-de Haën
Natriumcarbonat, p. a.	Na_2CO_3	Fluka
Kaliumcarbonat, p. a.	K_2CO_3	Fluka
Cäsiumiodid, reinst, für optische Zwecke	CsI	Riedel-de Haën
Ammoniak (3,8), wasserfrei	$\text{NH}_3 \text{ g}$	Messer Griesheim
Fluorwasserstoff	$\text{HF} \text{ g}$	Universitätsbestand
Pyridin, p. a.	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Universitätsbestand
Fluorwasserstoffsäure, ≥ 40 %ig	$\text{HF} \text{ aq.}$	Fluka
Synthetische Luft	20,5 % O_2 in N_2	Messer Griesheim
Stickstoff (5,0)	N_2	Messer Griesheim
Argon (5,0)	Ar	Messer Griesheim
Formiergas	95 % N_2 /5 % H_2	Messer Griesheim
Sauerstoff (4,8)	O_2	Messer Griesheim
Wasserstoff (5,0)	H_2	Messer Griesheim
Helium (4,6)	He	Messer Griesheim
Isotopenmarkierter Sauerstoff, $\geq 96,7$ %	$^{18}\text{O}_2$	Chemotrade

Reagenzien für die Katalyse:

Propan (3,5)	C_3H_8	Messer Griesheim
Methanol, $\geq 99,8\%$	CH_3OH	J. T. Baker

Standards für ICP OES-Untersuchungen:

Zirkonium-Atomspektroskopiestandardlösung	1 g/l	Fluka
Silicium-Atomspektroskopiestandardlösung	1 g/l	Fluka
Aluminium-Atomspektroskopiestandardlösung	1 g/l	Fluka
Vanadium-Atomspektroskopiestandardlösung	1 g/l	Fluka

Literaturverzeichnis

1. J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis* Weinheim, VCH, 1997; 3-527-29239-X.
2. J. Haber, Oxidation of Hydrocarbons. Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp; *Handbook of Heterogeneous Catalysis* Band 5, Weinheim, VCH, 1997; 2253. 3-527-29212-8.
3. M. Kraus, Dehydrogenation of Alcohols. Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp; *Handbook of Heterogeneous Catalysis* Band 5, Weinheim, VCH, 1997; 2159. 3-527-29212-8.
4. K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrielle organische Chemie* 4. Auflage; Weinheim, VCH, 1994;
5. B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today* (2003), **78**, 25.
6. B. Olthof, A. Khodakov, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* (2000), **104**, 1516.
7. K. Inumaru, M. Misono, T. Okuhara, *Appl. Catal. A* (1997), **149**, 133.
8. F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, *Catal. Lett.* (1999), **60**, 59.
9. J. C. Vedrine, G. Coudurier, J. M. Millet, *Catal. Today* (1997), **33**, 3.
10. H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckhard, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. .: Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* (2001), **101**, 953.
11. K. I. Matveev, I. V. Koshevnikov, *Kin. Katal.* (1980), **21**, 1189.
12. K. Urabe, F. Kimura, Y. Izumi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1981), **7**, 1418.
13. J. H. Grate, D. R. Hamm, S. Mahajan, *Catalysis of Organic Reactions* New York, Marcel Dekker, 1993; 213.
14. N. Mizuno, M. Misono, *J. Molec. Catal.* (1994), **86**, 319.

15. G. Centi, F. Trifiro, *New Developments in Selective Oxidation* Amsterdam, Elsevier, 1990; 1.
16. F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* (1999), **51**, 561.
17. P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* (1954), **3**, 41.
18. A. Bielanski, J. Haber, *Oxygen in Catalysis* New York, Marcel Dekker, 1991;
19. J. S. Lee, S. T. Oyama, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* (1988), **30**, 249.
20. J. C. Vedrine, J. M. Millet, J. C. Volta, *Catal. Today* (1996), **32**, 115.
21. V. D. Sokolovskii, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* (1990), **32**, 1.
22. J. M. Libre, Y. Parboux, B. Grzybowska, P. Conflant, J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.* (1983), **6**, 315.
23. J. L. Callahan, R. K. Grasselli, *AIChEJ* (1963), **9**, 755.
24. R. K. Grasselli, *Top. Catal.* (2001), **15**, 93.
25. C. Pak, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Catal.* (2002), **206**, 49.
26. A. Khodakov, J. Yang, S. Su, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* (1998), **177**, 343.
27. A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* (1999), **181**, 205.
28. K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* (2000), **104**, 1292.
29. R. Grabowski, S. Pietrzyk, J. Sloczynski, F. Genser, K. Weislo, B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal. A* (2002), **232**, 277.
30. C. Badiot, B. K. Hodnett, *Appl. Catal. A* (1996), **137**, 179.
31. F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* (1995), **24**, 307.
32. M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J. C. Lavally, *Appl. Catal. A* (1996), **145**, 1.
33. Y. Habuta, N. Narishige, K. Okumura, N. Katada, M. Niwa, *Catal. Today* (2003), **78**, 131.
34. E. A. Mamedov, V. C. Corberan, *Appl. Catal. A* (1995), **127**, 1.
35. I. E. Wachs, J. M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, V. V. Gulliants, J. B. Benziger, *Catal. Today* (1996), **32**, 47.

36. A. Pantazidis, A. Auroux, J. M. Hermann, C. Mirodatos, *Catal. Today* (1996), **32**, 81.
37. A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* (2002), **102**, 3837.
38. E. Iglesia, D. G. Barton, J. A. Biscardi, M. J. L. Gines, S. L. Soled, *Catal. Today* (1997), **38**, 339.
39. J. C. Vedrine, *Top. Catal.* (2002), **21**, 97.
40. J. A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, *Catal. Today* (1996), **27**, 353.
41. G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis, G. Ricchiardi, *Catal. Today* (1996), **32**, 133.
42. I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substance*, 2. Auflage; Weinheim, VCH, 1992;
43. M. Muhler, Oxidative Dehydrogenation of Alcohols to Aldehydes, Ketones, and carboxylic acids. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp; *Handbook of Hetrogeneous Catalysis* 5, Weinheim, VCH, 1997; 2274. 3-527-29212-8.
44. L. Lefferts, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* (1986), **23**, 385.
45. G. Reuss, W. Disteldorf, O. Grundler, A. Hilt, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* A 11, 5, 1985; 619.
46. H. Adkins, W. R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* (1931), **53**, 1512.
47. D. S. Kim, J. M. Tatibouet, I. E. Wachs, *J. Catal.* (1992), **136**, 209.
48. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Herve, M. Fournier, M. Che, J. M. Tatibouet, *J. Catal.* (1990), **126**, 274.
49. J. M. Tatibouet, M. Che, M. Amirouche, M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988), 1260.
50. J. M. Tatibouet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1986), **1**, 18.
51. J. M. Tatibouet, J. E. Germain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1980), **1**, 343.
52. K. Brückman, B. Grzybowska, M. Che, J. M. Tatibouet, *Appl. Catal. A* (1993), **96**, 279.
53. J. M. Tatibouet, *Appl. Catal. A* (1997), **148**, 213.
54. M. Ai, *J. Catal.* (1978), **54**, 426.

-
55. J. C. Liu, G. L. Griffin, S. S. Chan, I. E. Wachs, *J. Catal.* (1985), **94**, 108.
 56. T. J. Yang, J. H. Lunsford, *J. Catal.* (1987), **103**, 55.
 57. G. Busca, J. Lamotte, J. C. Lavalley, V. Lorenzelli, *J. Am. Chem. Soc.* (1987), **109**, 5197.
 58. G. Busca, *Catal. Today* (1996), **27**, 457.
 59. J. S. Chung, R. Miranda, C. O. Benett, *J. Catal.* (1988), **114**, 398.
 60. G. Busca, *J. Mol. Catal.* (1989), **50**, 241.
 61. A. S. Elmi, E. Tronconi, C. Cristiani, J. P. Gomez Martin, P. Forzatti, G. Busca, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1989), **28**, 387.
 62. S. Lim, G. L. Haller, *Appl. Catal. A* (1999), **188**, 277.
 63. J. M. Tatibouet, H. Lauron-Pernot, *J. Mol. Catal. A* (2001), **171**, 205.
 64. H. H. Kung, *Adv. Catal.* (1994), **40**, 1.
 65. J. Haber, B. K. Warren; S. T. Oyama, *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation* 638; ACS Symp. Series; 1996; 20.
 66. S. T. Oyama, B. K. Warren; S. T. Oyama, *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation* 638; ACS Symp. Series; 1996; 2.
 67. P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, *Catal. Today* (2000), **58**, 1.
 68. Y. Moro-oka, *Catal. Today* (1998), **45**, 3.
 69. S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* (1996), **38**, 413.
 70. F. Gilardoni, A. T. Bell, A. Chakraborty, P. Boulet, *J. Phys. Chem. B* (2000), **104**, 12250.
 71. J. Le Bars, J. C. Vedrine, A. Auroux, B. Pommier, G. M. Pajonk, *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 2217.
 72. M. Chaar, D. Patel, H. H. Kung, *J. Catal.* (1988), **109**, 463.
 73. L. Owens, H. H. Kung, *J. Catal.* (1993), **144**, 202.
 74. X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo, B. Delmon, *J. Catal.* (1994), **148**, 56.

-
75. S. T. Oyama, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 5022.
 76. J. M. Lopez Nieto, J. Soler, P. Concepcion, J. Herguido, M. Menendez, J. Santamaria, *J. Catal.* (1999), **185**, 324.
 77. S. Albrecht, G. Wendt, G. Lippold, A. Adamski, K. Dyrek, *Solid State Ionics* (1997), **101-103**, 909.
 78. G. Centi, S. Parathoner, F. Trifiro, A. Aboukais, C. F. Aissis, M. Guelton, *J. Phys. Chem.* (1992), **6**, 2617.
 79. K. M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 1491.
 80. C. B. Wang, G. Deo, I. E. Wachs, *J. Catal.* (1999), **178**, 640.
 81. A. Cimino, D. Gazzoli, M. Valigi, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* (1999), **104**, 1.
 82. L. J. Burcham, M. Badlani, I. E. Wachs, *J. Catal.* (2001), **203**, 104.
 83. L. J. Burcham, I. E. Wachs, *Catal. Today* (1999), **49**, 467.
 84. I. E. Wachs, *Appl. Catal. A* (1997), **157**, 67.
 85. T. Blasco, J. M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A* (1997), **157**, 117.
 86. O. L. J. Gijzeman, J. N. J. van Lingen, J. H. van Lenthe, S. J. Tinnemans, D. E. Keller, B. M. Weckhuysen, *Chem. Phys. Lett.* (2004), **397**, 277.
 87. A. Gervasini, P. Carniti, J. Keränen, L. Niinistö, A. Auroux, *Catal. Today* (2004), **96**, 187.
 88. J. Keränen, C. Guimon, E. Iiskola, A. Auroux, L. Niinistö, *Catal. Today* (2003), **78**, 149.
 89. P. van der Voort, M. Baltes, E. F. Vansant, *Catal. Today* (2001), **68**, 119.
 90. M. Morey, A. Davidson, H. Eckert, G. Stucky, *Chem. Mater.* (1996), **8**, 486.
 91. G. C. Bond, P. König, *J. Catal.* (1982), **77**, 309.
 92. J. Nickl, D. Dutoit, A. Baiker, U. Scharf, A. Wokaun, *Appl. Catal. A* (1993), **98**, 173.
 93. K. Inumaru, T. Okuhara, M. Misono, *J. Phys. Chem.* (1991), **95**, 4826.

-
94. J. Kijenski, A. Baiker, M. Glinski, P. Dollenmeier, A. Wokaun, *J. Catal.* (1986), **101**, 1.
 95. F. Roozeboom, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. de Beer, P. J. Gellings, *J. Phys. Chem.* (1980), **84**, 2783.
 96. I. E. Wachs, G. Deo, M. A. Vuurman, H. Hu, D. S. Kim, J. M. Jehng, *J. Mol. Catal.* (1993), **82**, 443.
 97. G. Deo, I. E. Wachs, *J. Catal.* (1994), **146**, 323.
 98. H. Hu, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* (1995), **99**, 10911.
 99. D. S. Kim, I. E. Wachs, K. Segawa, *J. Catal.* (1994), **146**, 268.
 100. B. G. Silbernagel, *J. Catal.* (1979), **56**, 315.
 101. R. K. Sharma, K. N. Rai, R. D. Srivastava, *J. Catal.* (1987), **106**, 471.
 102. T. Tanaka, M. Ooe, T. Funabaki, S. Yoshida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1988), **I 84**, 3547.
 103. J. Zhu, B. Rebenstorf, S. L. T. Andersson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1989), **85**, 3645.
 104. N. D. Spencer, C. J. Rereira, *J. Catal.* (1989), **116**, 399.
 105. M. Baltes, P. van der Voort, O. Collart, E. F. Vansant, *J. Porous Mater.* (1998), **5**, 357.
 106. M. Baltes, O. Collart, P. van der Voort, E. F. Vansant, *Langmuir* (1999), **15**, 5841.
 107. P. van der Voort, M. G. White, E. F. Vansant, *Langmuir* (1998), **14**, 106.
 108. V. I. Marshneva, E. M. Slavinskaja, O. V. Kalinkina, G. V. Odegova, E. M. Moroz, G. V. Lavrova, A. N. Salanov, *J. Catal.* (1995), **155**, 171.
 109. J. Keranen, A. Auroux, S. Ek, L. Niinisto, *Appl. Catal. A* (2002), **228**, 213.
 110. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, H. S. Nalwa; *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials 1*, San Diego, Academic Press, 2001; 613.
 111. I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A* (1997), **157**, 67.
 112. I. E. Wachs, *Catal. Today* (1996), **27**, 437.

-
113. R. Rulkens, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* (1998), **120**, 9959.
 114. R. Rulkens, J. L. Male, K. W. Terry, B. Olthof, A. Khodakov, A. T. Bell, E. Iglesia, T. Don Tilley, *Chem. Mater.* (1999), **11**, 2966.
 115. K. L. Fajdala, T. Don Tilley, *Chem. Mater.* (2002), **14**, 1376.
 116. F. Schüth, K. Unger, Precipitation and Coprecipitation. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp; *Handbook of Heterogeneous Catalysis* 1, Weinheim, VCH, 1997; 72.
 117. L. E. Briand, R. D. Bonetto, M. A. Sanchez, H. J. Thomas, *Catal. Today* (1996), **32**, 205.
 118. B. M. Reddy, I. Ganesh, E. P. Reddy, *J. Phys. Chem. B* (1997), **101**, 1769.
 119. P. Rybarczyk, H. Berndt, J. Radnik, M.-M. Pohl, O. Buyevskaya, M. Baerns, A. Brückner, *J. Catal.* (2001), **202**, 45.
 120. C. Perego, P. Villa, *Catal. Today* (1997), **34**, 281.
 121. E. I. Ko, Sol-Gel-Process. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp; *Handbook of Heterogeneous Catalysis* 1, Weinheim, VCH, 1997; 86.
 122. U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials* Weinheim, VCH, 2000; 192.
 123. J. Y. Ying, J. B. Benziger, *J. Am. Ceram. Soc.* (1993), **76**, 2571.
 124. R. Neumann, M. Levin-Elad, *Appl. Catal. A* (1995), **122**, 85.
 125. P. Kumar, R. K. Pandey, M. S. Bodas, S. P. Dagade, M. K. Dongare, A. V. Ramaswamy, *J. Mol. Catal. A: Chem.* (2002), **181**, 207.
 126. C. B. Rodella, R. W. A. Franco, C. J. Magon, J. P. Donoso, L. A. O. Nunes, M. J. Saeki, M. L. Aegerter, A. O. Florentino, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2002), **25**, 75.
 127. L. F. Liotta, A. Macaluso, G. Pantaleo, A. Longo, A. Martorana, G. Deganello, G. Marci, S. Gialanella, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2003), **26**, 235.
 128. S. S. Kistler, *Nature* (1931), **127**, 741.
 129. A. Roig, I. Mata, E. Molins, C. Miravittles, J. Torras, J. Llibre, *J. Eur. Ceram. Soc.* (1998), **18**, 1141.

-
130. A. F. Bedilo, K. J. Klabunde, *J. Catal.* (1998), **176**, 448.
131. V. Quaschnig, *Promotionsarbeit*, Humboldt-Universität zu Berlin, 2001.
132. R. Willi, R. A. Köppel, A. Baiker, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1997), **36**, 3013.
133. R. J. Willey, C. T. Wang, J. B. Peri, *J. Non-Cryst. Solids* (1995), **186**, 408.
134. M. D. Wildberger, T. Mallat, U. Göbel, A. Baiker, *Appl. Catal. A* (1998), **168**, 69.
135. D. C. M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizioli, A. Baiker, *J. Mater. Chem.* (1997), **7** (2), 271.
136. U. Klett, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* (1998), **238**, 45.
137. L. M. Hair, P. R. Coronado, J. G. Reynolds, *J. Non-Cryst. Solids* (2000), **270**, 115.
138. J. Kirchnerova, D. Klvana, J. Chaouki, *Appl. Catal. A* (2000), **196**, 191.
139. C. Su, J. Li, D. He, Z. Cheng, Q. Zhu, *Appl. Catal. A* (2000), **202**, 81.
140. J. T. Richardson, *Principles of Catalysts Development* New York, Plenum Press.
141. E. R. S. Winter, *Adv. Catal.* (1958), **10**, 196.
142. K. G. Boreskov, *Adv. Catal.* (1964), **15**, 285.
143. J. Novakova, *Catal. Rev.* (1971), **4**, 77.
144. D. Martin, P. Kaur, D. Duprez, E. Gaigneaux, P. Ruiz, B. Delmon, *Catal. Today* (1996), **32**, 329.
145. Y. Madier, C. Descorme, A. M. Le Govic, D. Duprez, *J. Phys. Chem. B* (1999), **103**, 10999.
146. M. K. Dongare, V. Ramaswamy, C. S. Gopinath, A. V. Ramaswamy, S. Scheurell, M. Brückner, E. Kemnitz, *J. Catal.* (2001), **199** (2), 209.
147. I. K. Murwani, S. Scheurell, M. Feist, E. Kemnitz, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2002), **69** (1), 9.
148. I. A. Koudriashov, G. N. Mazo, I. K. Murwani, S. Scheurell, E. Kemnitz, *J. Therm Anal. Calorim.* (2001), **63** (1), 59.
149. E. Kemnitz, D. H. Menz, C. Stöcker, T. Olesch, *Thermochim. Acta* (1993), **225**, 119.

-
150. C. Doornkamp, M. Clement, V. Ponec, *J. Catal.* (1999), **182**, 390.
151. C. Doornkamp, M. Clement, X. Gao, I. E. Wachs, V. Ponec, *J. Catal.* (1999), **185**, 415.
152. S. T. Oyama, A. N. Desikan, W. Zhang, Adsorbate Bonding and Selectivity in Partial Oxidation. S. T. Oyama, J. W. Hightower; *Catalytic Selective Oxidation* Washington DC, ACS, 1993; 16.
153. K. Hadjiivanov, P. Concepcion, H. Knözinger, *Top. Catal.* (2000), **11/12**, 123.
154. P. Concepcion, H. Knözinger, J. M. Lopez Nieto, A. Martinez-Arias, *J. Phys. Chem. B* (2002), **106**, 2574.
155. J. C. Lavalley, *Catal. Today* (1996), **27**, 377.
156. C. Flego, G. Cosentino, M. Tagliabue, *Appl. Catal. A* (2004), **270**, 113.
157. D. Mordenti, P. Grotz, H. Knözinger, *Catal. Today* (2001), **70**, 83.
158. R. J. Gorte, *Catal. Lett.* (1999), **62**, 1.
159. M. J. Meziani, J. Zajac, D. J. Jones, S. Partyka, J. Roziere, A. Auroux, *Langmuir* (2000), **16 (5)**, 2262.
160. C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, G. Meligrana, *Top. Catal.* (2001), **15 (1)**, 53.
161. M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, L. Paspulety, *Colloids Surf., A* (2001), **190**, 261.
162. S. Damyanova, M. A. Centeno, L. Petrov, P. Grange, *Spectrochim. Acta, Part A* (2001), **57**, 2495.
163. G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (1999), **1**, 723.
164. C. Morterra, M. P. Mentrui, G. Cerrato, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2002), **4**, 676.
165. P. Concepcion, B. M. Reddy, H. Knözinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (1999), **1**, 3031.
166. F. Arena, R. Dario, A. Parmaliana, *Appl. Catal. A* (1998), **170**, 127.
167. C. L. Pieck, S. del Val, M. Lopez Granados, M. A. Banares, J. L. G. Fierro, *Langmuir* (2002), **18**, 2642.

-
168. M. M. Khader, *J. Mol. Catal. A* (1995), **104**, 87.
169. M. E. Manriquez, T. Lopez, R. Gomez, J. Navarrete, *J. Mol. Catal. A* (2004), **220**, 229.
170. H. A. Prescott, M. Wloka, E. Kemnitz, *J. Mol. Catal. A* (2004), **223**, 67.
171. K. V. R. Chary, C. P. Kumar, P. V. R. Rao, V. V. Rao, *Catal. Commun.* (2004), **5**, 479.
172. G. Busca, *Catal. Today* (1996), **27**, 323.
173. V. Ermini, E. Finocchio, S. Sechi, G. Busca, S. Rossini, *Appl. Catal. A* (2000), **198**, 67.
174. G. Busca, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, M. Baldi, *Catal. Today* (1999), **49**, 453.
175. J. Rudberg, M. Foster, *J. Phys. Chem. B* (2004), **108**, 18311.
176. J. E. Sambeth, m. A. Centeno, A. Paul, L. E. Briand, H. J. Thomas, J. A. Odriozola, *J. Mol. Catal. A* (2000), **161**, 89.
177. L. J. Burcham, I. E. Wachs, *Catal. Today* (1999), **49**, 467.
178. L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs, *Langmuir* (2001), **17**, 6164.
179. R. Zhang, Y. Sun, S. Peng, *Fuel* (2002), **81**, 1619.
180. D. Kumar, S. Varma, V. S. Kamble, N. M. Gupta, *J. Mol. Catal. A* (2004), **223**, 251.
181. M. Badlani, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* (2001), **75**, 137.
182. L. E. Briand, W. E. Farneth, I. E. Wachs, *Catal. Today* (2000), **62**, 219.
183. T. Feng, J. M. Vohs, *J. Catal.* (2004), **221**, 619.
184. K. Parida, V. Quaschnig, E. Lieske, E. Kemnitz, *J. Mater. Chem.* (2001), **11**, 1903.
185. A. Vargas, J. A. Montoya, C. Maldonado, I. Hernandez-Perez, D. R. Acosta, J. Morales, *Microporous Mesoporous Mater.* (2004), **74**, 1.
186. P. Badica, G. Aldica, A. Iyo, I. Bradea, J. Jaklowszky, *Mater. Lett.* (2003), **58**, 250.

-
187. R. Sakthivel, H. A. Prescott, J. Deutsch, H. Lieske, E. Kemnitz, *Appl. Catal. A* (2003), **253**, 237.
188. K. T. Jung, A. T. Bell, *J. Mol. Catal. A* (2000), **163**, 27.
189. G. K. Chuah, *Catal. Today* (1999), **49**, 131.
190. Elke Hoppe, *Diplomarbeit*, Berlin, Juni 2003.
191. D. A. Ward, E. I. Ko, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1995), **34**, 421.
192. D. H. Aguilar, L. C. Torres-Gonzalez, L. M. Torres-Martinez, T. Lopez, P. Quintana, *J. Solid State Chem.* (2000), **158**, 349.
193. Y. W. Chen, T. M. Yen, C. Li, *J. Non-Cryst. Solids* (1995), **185**, 49.
194. A. F. Bedilo, K. J. Klabunde, *Nanostruct. Mater.* (1997), **8**, 119.
195. J. Livage, F. Beteille, C. Roux, M. Chatry, P. Davidson, *Acta Mater.* (1998), **46**, 743.
196. *Römpp Lexikon Chemie* Version 2.0, 10; Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag, 1999.
197. A. Lecomte, F. Blanchard, A. Dager, M. C. Silva, R. Guinebretiere, *J. Non-Cryst. Solids* (1998), **225**, 120.
198. C. Stöcker, A. Baiker, *J. Non-Cryst. Solids* (1998), **223**, 165.
199. A. Adamski, Z. Sojka, K. Dyrek, M. Che, *Solid State Ionics* (1999), **117**, 113.
200. P. D. L. Mercera, J. G. van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraf, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* (1990), **57**, 127.
201. K. V. R. Chary, B. Rama Rao, V. S. Subrahmanyam, *Appl. Catal.* (1991), **74**, 1.
202. P. D. L. Mercera, J. G. van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* (1991), **78**, 79.
203. G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. A. Cheong, K. S. Chan, *Appl. Catal. A* (1996), **145**, 267.
204. G. K. Chuah, S. Jaenicke, *Appl. Catal. A* (1997), **163**, 261.
205. D. R. Clarke, F. Adar, *J. Am. Ceram. Soc.* (1982), **65**, 284.
206. B. Alzyab, C. H. Perry, R. P. Ingel, *J. Am. Ceram. Soc.* (1987), **70**, 760.

-
207. J. Cai, S. Raptis, E. Anastassakis, *Appl. Phys. Lett.* (1993), **62**, 2781.
208. H. Arashi, M. Ishigame, *Phys. Stat. Sol. A* (1982), **71**, 313.
209. M. Picquart, T. Lopez, R. Gomez, E. Torres, A. Moreno, J. Garcia, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2004), **76**, 755.
210. B. M. Reddy, P. M. Sreekanth, V. R. Reddy, *J. Mol. Catal. A* (2005), **225**, 71.
211. C. L. Pieck, M. A. Banares, M. A. Vicente, J. L. G. Fierro, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 1174.
212. M. Sanati, A. Andersson, L. R. Wallenberg, B. Rebenstorf, *Appl. Catal. A* (1993), **106**, 51.
213. S. C. Su, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* (1998), **102**, 7000.
214. J. R. Sohn, J. S. Han, J. S. Lim, *J. Ind. Eng. Chem.* (2004), **10**, 1003.
215. C. L. Pieck, M. A. Banares, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* (2004), **224**, 1.
216. J. R. Sohn, J. S. Han, J. S. Lim, *Mater. Chem. Phys.* (2005), **91**, 558.
217. A. Christodoulakis, M. Machli, A. A. Lemonidou, S. Boghosian, *J. Catal.* (2004), **222**, 293.
218. D. I. Enache, E. Bordes-Richard, A. Ensueque, F. Bozon-Verduraz, *Appl. Catal. A* (2004), **278**, 93.
219. A. J. Vega, Quadrupolar Nuclei in Solids. D. M. Grant, R. K. Harris; *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* 6, Chichester, John Wiley & Sons, 1996; 3869.
220. I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* (1959), **2**, 285.
221. E. R. Andrew, *Nuclear Magnetic Resonance* Cambridge, Cambridge University Press, 1955.
222. H. Eckert, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* (1989), **93**, 6796.
223. A. A. Shubin, O. B. Lapina, D. Courcot, *Catal. Today* (2000), **56**, 379.
224. O. B. Lapina, A. A. Shubin, D. F. Khabibulin, V. V. Terskikh, P. R. Bodart, J.-P. Amoureux, *Catal. Today* (2003), **78**, 91.

-
225. N. Magg, B. Immaraporn, J. B. Giorgi, T. Schroeder, M. Bäumer, J. Döbler, Z. Wu, E. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, P. C. Stair, J. Sauer, H. J. Freund, *J. Catal.* (2004), **226**, 88.
226. J. M. Miller, L. J. Lakshmi, *Appl. Catal. A* (2000), **190**, 197.
227. J. M. Miller, L. J. Lakshmi, *J. Catal.* (1999), **184**, 68.
228. J. R. Sohn, I. J. Doh, Y. I. Pae, *Langmuir* (2002), **18**, 6280.
229. J. R. Sohn, K. C. Seo, Y. I. Pae, *Bull. Korean Chem. Soc.* (2003), **24**, 311.
230. J. L. Lakshmi, N. J. Ihasz, J. M. Miller, *J. Mol. Catal. A* (2001), **165**, 199.
231. S. Lim, G. L. Haller, *J. Phys. Chem. B* (2002), **106**, 8437.
232. B. A. Gee, A. Wong, *J. Phys. Chem. B* (2003), **107**, 8382.
233. J. W. Wiench, C. J. Fontenot, J. F. Woodworth, G. L. Schrader, M. Pruski, S. C. Larsen, *J. Phys. Chem. B* (2005), **109**, 1756.
234. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* (1938), **60**, 309.
235. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halender, *J. Amer. Chem. Soc.* (1951), **73**, 373.
236. E. R. Andrew, Magic Angle Spinning. D. M. Grant, R. K. Harris; *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* 6, Chichester, John Wiley & Sons, 1996; 2891.
237. J. L. Male, H. G. Niessen, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Catal.* (2000), **194**, 431.
238. L. Balderas-Tapia, J. A. Wang, I. Hernandez-Perez, G. G. Aguilar-Rios, P. Schacht, *Mater. Lett.* (2004), **58**, 3034.
239. *IUPAC Physical Chemistry Division, Commission on Colloid and Surface Chemistry: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry 2* Heterogeneous Catalysis, 1975.
240. A. J. Lecloux, Texture of Catalysts. *Catalysis - Science and Technology* 2, Berlin, Akademie – Verlag, 1983; 171.
241. M. L. Rojas-Cervantes, L. Alonso, J. Diaz-Teran, A. J. Lopez-Peinado, R. M. Martin-Aranda, V. Gomez-Serrano, *Carbon* (2004), **42**, 1575.

-
242. E. Manchon-Vizuite, A. Macias-Garcia, A. Nadal gisbert, C. Fernandez-Gonzalez, V. Gomez-Serrano, *Microporous Mesoporous Mater.* (2004), **67**, 35.
243. Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, A. Vantomme, B. L. Su, *Chem. Mater.* (2004), **16**, 5096.
244. E. Santacesaria, M. Cozzolino, M. Di Serio, A. M. Venezia, R. Tesser, *Appl. Catal. A* (2004), **270**, 177.
245. T. Feng, J. M. Vohs, *J. Phys. Chem. B* (2005), **109**, 2120.
246. D. C. M. Dutiot, M. Schneider, P. Fabrizioli, A. Baiker, *Chem. Mater.* (1996), **8**, 734.
247. S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *Langmuir* (2000), **16**, 7162.
248. K. Witke, D. Klaffke, A. Skopp, J. P. Schreckenbach, *J. Raman Spectr.* (1998), **29**, 411.
249. Y. Zhang, M. Meisel, A. Martin, B. Lücke, K. Witke, K. W. Brzezinka, *Chem. Mater.* (1997), **9**, 1086.
250. U. G. Nielsen, N. Y. Topsoe, M. Brorson, J. Skibsted, H. J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.* (2004), **126**, 4926.
251. Z. Zhao, Y. Yamada, A. Ueda, H. Sakurai, T. Kobayashi, *Catal. Today* (2004), **93-95**, 163.
252. Y. Y. Wang, Y. B. Gao, Y. H. Sun, S. Y. Chen, *Catal. Today* (1996), **30**, 171.
253. H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* (1978), **17**, 31.
254. B. C. Lippens, J. H. De Boer, *Acta Crystallogr.* (1964), **17**, 1312.
255. E. P. Reddy, R. S. Varma, *J. Catal.* (2004), **221**, 93.
256. S. M. Al-Zahrani, B. Y. Jibril, A. E. Abasaeed, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2000), **39**, 4070.
257. C. E. Martinez, M. B. McBride, *Geochim. Cosmochim. Acta* (2000), **64**, 1729.
258. E. Kis, R. Marinkovic-Neducin, G. Lomic, G. Boskovic, D. Z. Obadovic, J. Kiurski, P. Putatov, *Polyhedron* (1998), **17**, 27.
259. X. J. Wang, M. K. Lei, T. Yang, B. S. Cao, *Opt. Mater.* (2004), **26**, 253.
260. X. J. Wang, M. K. Lei, T. Yang, H. Wang, *Opt. Mater.* (2004), **26**, 247.

-
261. T. F. Baumann, A. E. Gash, S. C. Chinn, A. M. Sawvel, R. S. Maxwell, J. H. Satcher Jr., *Chem. Mater.* (2005), **17**, 395.
262. www.webelements.com
263. T. Hernandez, M. C. Bautista, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2005), **25**, 663.
264. H. Y. Zhu, X. P. Gao, D. Y. Song, Y. Q. Bai, S. P. Ringer, Z. Gao, Y. X. Xi, W. Martens, J. D. Riches, R. L. Frost, *J. Phys. Chem. B* (2004), **108**, 4245.
265. M. A. Banares, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* (2002), **33**, 359.
266. L. E. Briand, J. M. Jehng, L. Cornaglia, A. M. Hirt, I. E. Wachs, *Catal. Today* (2003), **78**, 257.
267. A. Carrington, A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance* New York, Harper & Row, 1975.
268. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance* New York, J. Wiley, 1994.
269. T. Blasco, A. Galli, J. M. Lopez Nieto, F. Trifiro, *J. Catal.* (1997), **169**, 203.
270. S. H. Lee, H. M. Cheong, M. J. Seong, P. Liu, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, S. K. Deb, *Solid State Ionics* (2003), **165**, 111.
271. R. L. Withers, J. S. O. Evans, J. Hanson, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* (1998), **137**, 161.
272. N. Steinfeld, D. Müller, H. Berndt, *Appl. Catal. A* (2004), **272**, 201.
273. C. Valentin, J. V. Folgado, J. Alarcon, *Mater. Res. Bull.* (2001), **36**, 1615.
274. A. Adamski, Z. Sojka, K. Dyrek, M. Che, G. Wendt, S. Albrecht, *Langmuir* (1999), **15**, 5733.
275. K. Scheurell, E. Hoppe, K. W. Brzezinka, E. Kemnitz, *J. Mater. Chem.* (2004), **14**, 2560.
276. W. Lin, L. Lin, Y. X. Zhu, Y. C. Xie, K. Scheurell, E. Kemnitz, *Appl. Catal. B* (2005), **57**, 175.
277. W. Lin, L. Lin, Y. X. Zhu, Y. C. Xie, K. Scheurell, E. Kemnitz, *J. Mol. Catal. A* (2005), **226**, 263.

-
278. V. S. Muzikantov, V. V. Popovski, G. K. Boreskov, *Kinetika i Kataliz* (1964), **14**, 624.
279. A. A. Galkin, G. N. Mazo, S. Scheurell, E. Kemnitz, *Solid State Ionics* (1997), **101**, 1087.
280. C. H. Kline, J. Turkevich, *J. Chem. Phys.* (1944), **12**, 300.
281. B. H. Davis, R. A. Keogh, S. Alerasool, D. J. Zalewski, D. E. Day, P. K. Doolin, *J. Catal.* (1999), **183**, 45.
282. J. Datka, A. M. Turek, J. M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Catal.* (1992), **135**, 186.
283. H. A. Prescott, M. Wloka, E. Kemnitz, *J. Mol. Catal. A* (2004), **223**, 67.
284. U. Bentrup, A. Brückner, C. Rüdinger, H. J. Eberle, *Appl. Catal. A* (2004), **269**, 237.
285. J. Sanchez-Valente, X. Bokhimi, F. Hernandez, *Langmuir* (2003), **19**, 3583.
286. Q. Zhang, Y. Wang, Y. Ohishi, T. Shishido, K. Takehira, *J. Catal.* (2001), **202**, 308.
287. D. Kumar, K. Vidya, P. Selvam, G. K. Dey, N. M. Gupta, A. Sharma, J. Bellare, A. Sharma, *Advances in Nanosciences and Technology* Delhi, NISCAIR, 2004; 265.
288. R. Z. Khaliullin, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* (2002), **106**, 7832.
289. T. P. Beebe, J. E. Crowell, J. T. Yates, *J. Phys. Chem.* (1988), **92**, 1296.
290. R. P. Groff, W. H. Manogue, *J. Catal.* (1984), **87**, 461.
291. G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1987), **83**, 1591.
292. G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Catal.* (1980), **66**, 155.
293. V. A. Petrov, C. G. Krespan, B. E. Smart, *J. Fluorine Chem.* (1996), **77**, 139.
294. A. Hess, E. Kemnitz, *J. Catal.* (1994), **149**, 449.
295. E. Kemnitz, U. Groß, S. Rüdiger, C. S. Shekar, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2003), **42**, 4251.
296. S. K. Rüdiger, U. Groß, M. Feist, H. A. Prescott, S. C. Shekar, S. I. Troyanov, E. Kemnitz, *J. Mater. Chem.* (2005), **15(5)**, 588.
297. F. Seel, *Angew. Chem.* (1964), **76**, 532.

-
298. K. Scheurell, E. Kemnitz, *J. Mater. Chem.* (2005), DOI: **10.1039/B508510A**.
299. I. L. Botto, M. B. Vasallo, E. J. Baran, G. Minelli, *Mater. Chem. Phys.* (1997), **50**, 267.
300. T. Krah, R. Stöber, E. Kemnitz, G. Scholz, M. Feist, G. Silly, J. Y. Buzare, *Inorg. Chem.* (2003), **42**, 6474.
301. P. J. Chupas, M. F. Ciruolo, J. C. Hanson, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* (2001), **123**, 1694.
302. P. J. Chupas, D. R. Corbin, V. N. M. Rao, J. C. Hanson, C. P. Grey, *J. Phys. Chem. B* (2003), **107**, 8327.
303. E. Dumas, F. Taulelle, G. Ferey, *Solid State Sci.* (2001), **3**, 613.
304. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente* 1.; Weinheim, VCH, 1990;
305. U. G. Nielsen, A. Boisen, M. Brorson, C. J. H. Jacobsen, H. J. Jakobson, J. Skibsted, *Inorg. Chem.* (2002), **41**, 6432.
306. J. Santamaria-Gonzales, J. Luque-Zambrana, J. Merida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Catal. Lett.* (2000), **68**, 67.
307. K. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* (2000), **192**, 197.
308. E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, D. Su, R. Schlögl, X. Wang, I. E. Wachs, *J. Catal.* (2005), **234**, 131.
309. O. V. Buyevskaya, A. Brückner, E. V. Kondratenko, D. Wolf, M. Baerns, *Catal. Today* (2001), **67**, 369.
310. H. Dai, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* (2004), **221**, 491.
311. A. Brückner, P. Rybarczyk, H. Kosslick, G.-U. Wolf, M. Baerns, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2002), **142**, 1141.
312. N. Venkatathri, R. Srivastava, *Catal. Commun.* (2005), **6**, 177.
313. C. Subrahmanyam, B. Louis, B. Viswanathan, A. Renken, T. K. Varadarajan, *Appl. Catal. A* (2005), **282**, 67.

Anhang

Tabelle 28: Zusammensetzung, Volumen- und Oberflächeneigenschaften vanadiumdotierter Zirkoniumdioxide

Probe	C-Gehalt [%]	V-Gehalt [mol-%]	XRD ^{a.)}	Raman ^{a.)}	S_{BET} [m ² /g]
VZ 00 CP	0,13	0	m + t		17,7
VZ 05 CP	0,18	3,9	t + m	t + m, ZrV ₂ O ₇ Polyvanadate	27,8
VZ 10 CP	0,18	10,3	t		27,3
VZ 15 CP	0,29	17,8	t		16,8
VZ 20 CP	0,03	19,3	t + ZrV ₂ O ₇	t, ZrV ₂ O ₇ , V ₂ O ₅ , Monovanadate	11,0
VZ 25 CP	0,03	25,3	t + ZrV ₂ O ₇		14,4
VZ 10 BuOH CP	0,17	8,0	t + m		119,0
VZ 10 12h CP	0,04	9,2	t		105,4
VZ 10 24h CP	0,05	9,3	t		109,3
VZ 10 48h CP	0,03	8,4	a	a, ZrV ₂ O ₇ , Polyvanadate	287,6
VZ 10 96h CP	0,08	8,4	a		304,3
VZ 00 SG	0,09	0	t + m		34,2
VZ 05 SG	0,09	4,2	t	t + m, ZrV ₂ O ₇ , Polyvanadate	44,0
VZ 10 SG	0,04	9,5	t		50,4
VZ 15 SG	0,06	14,5	t		65,9
VZ 20 SG	0,05	20,0	t		43,8
VZ 25 SG	0,03	25,7	t + ZrV ₂ O ₇		16,3

^{a.)} m: monokline; t: tetragonale Modifikation des ZrO₂; a: amorphe Phasen

Tabelle 29: Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten für die katalytische ODH von Propan an vanadium-dotierten Zirkoniumdioxiden

Probe	V-Gehalt [mol-%]	X _{Propan} [%]	Y _{Propan} [%]	Y _{CO} [%]	Y _{CO2} [%]	S _{Propan} [%]	S _{CO} [%]	S _{CO2} [%]
VZ 00 CP	0	1,6	0,1	0	1,5	4,6	0	95,4
VZ 05 CP	3,9	12,2	3,5	5,9	2,8	28,7	48,4	22,9
VZ 10 CP	10,3	33,1	5,9	19,5	7,6	18,0	59,0	23,0
VZ 15 CP	17,8	33,0	4,8	20,5	7,6	14,6	62,3	23,1
VZ 20 CP	19,3	29,5	6,7	15,5	7,3	22,7	52,6	24,9
VZ 25 CP	25,3	29,0	6,5	15,9	6,6	22,5	54,7	22,8

X: Propanumsatz; Y: Ausbeuten; S: Selektivitäten

Tabelle 30: Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten für die katalytische ODH von Propan an vanadium-haltigen Siliciumdioxiden

Probe	V-Gehalt [mol-%]	X _{Propan} [%]	Y _{Propan} [%]	Y _{CO} [%]	Y _{CO2} [%]	S _{Propan} [%]	S _{CO} [%]	S _{CO2} [%]
VS 00 CP	0	2,0	0	0	0	0	0	0
VS 05 CP	7,1	6,7	2,6	0	4,1	38,7	0	61,3
VS 15 CP	19,1	10,2	1,3	5,5	3,4	12,7	53,9	33,3
VS 25 CP	24,4	11,1	1,2	7,7	2,3	10,4	68,9	20,6

X: Propanumsatz; Y: Ausbeuten; S: Selektivitäten

Tabelle 31: Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten für die katalytische ODH von Propan an vanadium-dotierten Aluminiumoxiden

Probe	V-Gehalt [mol-%]	X _{Propan} [%]	Y _{Propen} [%]	Y _{CO} [%]	Y _{CO2} [%]	S _{Propen} [%]	S _{CO} [%]	S _{CO2} [%]
VAIO 00 SG	0	3,5	0,43	1,3	1,7	12,2	36,7	48,9
VAIO 10 SG	9,3	46,1	8,6	26,0	8,6	18,7	56,4	18,7
VAIO 20 SG	21,5	50,1	6,8	30,5	10,9	13,5	60,8	21,8
VAIO 40 SG	38,7	56,7	4,0	35,1	17,3	7,1	61,9	30,6

X: Propanumsatz; Y: Ausbeuten; S: Selektivitäten

Tabelle 32: Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten für die katalytische ODH von Propan an vanadium-dotierten Aluminiumoxofluoriden

Probe	V-Gehalt [mol-%]	X _{Propan} [%]	Y _{Propen} [%]	Y _{CO} [%]	Y _{CO2} [%]	S _{Propen} [%]	S _{CO} [%]	S _{CO2} [%]
VAIF 00 SG	0	2,7	1,5	0	1,1	54,6	0	41,6
VAIF 05 SG	4,2	7,5	5,1	1,6	0,6	67,8	21,8	8,0
VAIF 10 SG	8,6	35,6	12,5	7,1	1,9	35,1	19,9	5,3
VAIF 15 SG	14,0	33,7	10,2	11,3	3,1	30,2	33,4	9,1
VAIF 20 SG	22,0	32,7	9,1	14,2	4,1	27,7	43,3	12,4
VAIF 25 SG	31,0	30,0	8,9	10,6	3,4	29,8	35,4	11,3

X: Propanumsatz; Y: Ausbeuten; S: Selektivitäten

Tabelle 33: Langzeitversuch zur ODH von Propan am Katalysator VAIF 10 SG

Zeit	X _{Propan}	Y _{Propen}	Y _{CO}	Y _{CO2}	S _{Propen}	S _{CO}	S _{CO2}
[h]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	34,1	11,3	9,3	2,5	33,0	27,2	7,3
18	33,9	10,5	12,9	3,4	31,0	38,0	10,0
20	33,5	10,6	12,3	3,2	31,5	36,7	9,4
22	32,9	10,5	8,4	2,2	31,9	25,7	6,6
42	33,4	10,8	9,7	2,5	32,4	28,9	7,6

X: Propanumsatz; Y: Ausbeuten; S: Selektivitäten

Tabelle 34: Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten für die selektive Methanoloxidation an vanadium-dotierten Zirkoniumdioxiden

Probe	X _{Methanol}	Y _{FA}	Y _{CO_x}	Y _{DME}	Y _{MF}	S _{FA}	S _{CO_x}	S _{DME}	S _{MF}
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
VZ 00 CP	27,8	0	9,1	0,1	0,06	0	32,8	0,5	0,2
VZ 05 CP	100	0	33,3	0,01	0	0	33,3	0,01	0
VZ 10 CP	100	0	33,3	0	0	0	33,3	0	0
VZ 15 CP	99,3	1,7	33,2	0,01	0	1,7	32,2	0,01	0
VZ 20 CP	99,9	0,7	32,4	0	0,7	0,7	32,4	0	0,7
VZ 25 CP	100	3,5	30,9	0,15	0	3,5	30,9	0,15	0

X: Propanumsatz; Y: Ausbeuten; S: Selektivitäten; FA: Formaldehyd, CO_x: Summe aus CO und CO₂, DME: Dimethylether, MF: Methylformiat

Tabelle 35: Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten für die selektive Methanoxidation an vanadiumhaltigen Siliciumdioxiden

Probe	X _{Methanol}	Y _{FA}	Y _{CO_x}	Y _{DME}	Y _{MF}	S _{FA}	S _{CO_x}	S _{DME}	S _{MF}
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
VS 00 CP	31,9	0,6	9,4	0	0,3	2,4	31,2	0	0,8
VS 05 CP	93,6	15,5	20,2	0,8	0,2	16,5	21,6	0,8	0,2
VS 15 CP	99,8	20,9	19,5	0	0	21,3	20,1	0	0
VS 25 CP	99,9	18,7	20,5	0,2	0,02	18,9	20,6	0,2	0,02

X: Propanumsatz; Y: Ausbeuten; S: Selektivitäten; FA: Formaldehyd, CO_x: Summe aus CO und CO₂, DME: Dimethylether, MF: Methylformiat

Tabelle 36: Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten für die selektive Methanoxidation an vanadiumdotierten Aluminiumoxiden

Probe	X _{Methanol}	Y _{FA}	Y _{CO_x}	Y _{DME}	Y _{MF}	S _{FA}	S _{CO_x}	S _{DME}	S _{MF}
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
VAIO 00 SG	42,5	0	0,7	19,0	0	0	1,7	44,7	0
VAIO 10 SG	97,3	0	32,0	0,7	0	0	32,8	0,7	0
VAIO 20 SG	99,7	0,6	32,7	0,1	0	0,6	32,9	0,1	0
VAIO 40 SG	100	0,1	33,0	0,03	0	0,1	33,3	0,03	0

X: Propanumsatz; Y: Ausbeuten; S: Selektivitäten; FA: Formaldehyd, CO_x: Summe aus CO und CO₂, DME: Dimethylether, MF: Methylformiat

Tabelle 37: Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten für die selektive Methanoxidation an vanadium-dotierten Aluminiumoxofluoriden

Probe	X _{Methanol}	Y _{FA}	Y _{CO_x}	Y _{DME}	Y _{MF}	S _{FA}	S _{CO_x}	S _{DME}	S _{MF}
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
VAIF 00 SG	9,1	0	1,1	3,0	0	0	11,6	32,8	0
VAIF 05 SG	98,0	17,2	20,9	0,6	0	17,5	21,3	0,6	0
VAIF 10 SG	98,1	29,4	11,7	0,8	0	30,2	12,0	0,8	0
VAIF 15 SG	99,1	25,7	15,3	0,8	0	25,9	15,4	0,8	0
VAIF 20 SG	99,1	6,3	28,2	1,0	0,01	6,5	28,5	1,0	0,01
VAIF 25 SG	99,4	6,1	26,5	1,0	0,01	6,3	27,2	1,0	0,01

X: Propanumsatz; Y: Ausbeuten; S: Selektivitäten; FA: Formaldehyd, CO_x: Summe aus CO und CO₂,
DME: Dimethylether, MF: Methylformiat

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2002 bis September 2005 am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt dem Betreuer meiner Arbeit, Herrn Prof. Dr. Erhard Kemnitz, für die Überlassung dieser interessanten Thematik und für die stets gewährte Unterstützung bei der Anfertigung der Dissertationsschrift.

Weiterhin danke ich dem gesamten Arbeitskreis für die sehr gute Zusammenarbeit, insbesondere Frau E. Lieske für die engagierte Hilfe beim Aufbau der katalytischen Apparaturen und den zahlreichen Messungen und Frau S. Bäßler für die Untersuchungen der Pyridin-Fotoakustik und NH_3 -TPD. Frau Dr. H. A. Prescott und den Herren T. Krahle, Dr. U. Groß und Dr. S. Rüdiger danke ich für die Hilfe bei fachlichen Fragestellungen.

Mein Dank gilt ferner Frau E. Hoppe, für die Präparation und Charakterisierung der co-präzipitierten Zirkoniumdioxidphasen.

Frau Dr. G. Scholz und Herrn Dr. D. Heidemann möchte ich für die teilweise sehr aufwendigen MAS-NMR-Messungen meinen Dank aussprechen. Mein Dank geht hier insbesondere an Frau Dr. G. Scholz für die ESR-spektroskopischen Untersuchungen und für die Auswertung und Diskussion der MAS-NMR- und ESR-Daten.

Mein Dank geht des Weiteren an Dr. K. Witke und Dr. K.-W. Brzezinka von der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) für die Aufnahme und Auswertung der Ramanspektren.

Ich bedanke mich bei Frau Dr. U. Bentrup und Frau U. Wolf vom Institut für angewandte Chemie (ACA) für die Durchführung der Methanol-Adsorptionsmessungen.

Ich möchte mich bei Herrn Dr. U. Hartmann und Frau Kästel für die Durchführung der Elementaranalysen, bei Frau I. Fabian für die Metallgehaltsbestimmungen mittels ICP-OES und bei Herrn Dr. G. Kauschka für die SEM/EDX-Aufnahmen bedanken.

Herrn Dr. E. Kondratenko (ACA) danke ich für die praktische Einführung in die Oxidationskatalyse.

Vielen Dank an alle Forschungsstudenten und Studenten des AC II-Praktikums. Sie wirkten durch die Präparation der vanadiumhaltigen Siliciumdioxide und den vanadiumdotierten Aluminiumoxiden aktiv an dieser Arbeit mit.

Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Diese Arbeit ist innerhalb des Sfb-Projektes 546 entstanden.

Zuletzt, aber dafür besonders herzlich bedanke ich mich bei meiner Familie, insbesondere bei meinen Kindern Daniel und Josephine, die es immer akzeptiert haben, wenn ich wenig Zeit für sie hatte. Meinem Mann danke ich für die moralische Unterstützung und für die vielen Hinweise sowohl fachlicher als auch didaktischer Art bei der Anfertigung der Promotionsarbeit.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne Benutzung unzulässiger Hilfsmittel, nur unter Verwendung der angegebenen Literatur, angefertigt zu haben.

Berlin, im September 2005